



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Otrzymywanie i właściwości skonsolidowanego nadprzewodnika MgB<sub>2</sub>

**Author:** Natalia Orlińska

**Citation style:** Orlińska Natalia. (2009). Otrzymywanie i właściwości skonsolidowanego nadprzewodnika MgB<sub>2</sub>. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet Śląski w Katowicach  
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach  
Instytut Nauki o Materiałach  
Zakład Krystalografii

ROZPRAWA DOKTORSKA

Natalia Orlńska

**Otrzymywanie i właściwości  
skonsolidowanego nadprzewodnika  $\text{MgB}_2$**



Promotor pracy:

Prof. UŚ dr hab. Z. Wokulski

KATOWICE 2009

*Powstanie tej pracy byłoby trudne bez pomocy wielu osób, którym w ten sposób pragnę serdecznie podziękować. Szczególne podziękowania składam Panu Prof. dr hab. Z. Wokulskiemu za pomoc i wieloletnie wsparcie naukowe. Ponadto pragnę podziękować dr inż. J. M. Paszuli z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie za pomoc w przeprowadzeniu wybuchowej konsolidacji  $MgB_2$ , prof. dr hab. F. Grosmanowi z Politechniki Śląskiej w Katowicach za wprowadzenie w metodykę cięgarstwa, dr G. Derczowi z macierzystego Instytutu za pomoc w przeprowadzeniu pomiarów rentgenowskich oraz przy ich interpretacji jak również doc. dr hab. A. Zaleskiemu i dr Cz. Sułkowskiemu z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu za pomoc w przeprowadzeniu pomiarów niskotemperaturowych.*

## Spis treści

Wstęp.....	6
I. Część literaturowa	
1. Zjawisko nadprzewodnictwa.....	8
1.1. Właściwości stanu nadprzewodzącego.....	8
1.2. Teoria nadprzewodnictwa.....	17
1.2.1. Teoria Londonów.....	17
1.2.2. Teoria Ginzburga – Landaua.....	18
1.2.3. Teoria BCS.....	18
1.3. Materiały nadprzewodzące.....	20
2. Charakterystyka $MgB_2$ .....	26
2.1. Równowagi fazowe w układzie Mg – B.....	26
2.2. Właściwości krystalograficzne $MgB_2$ .....	28
3. Właściwości nadprzewodzące $MgB_2$ .....	30
3.1. Struktura pasmowa.....	31
3.2. Przerwy energetyczne.....	35
3.3. Temperatury krytyczne.....	37
3.4. Krytyczne gęstości prądu.....	43
3.5. Termosiła.....	46
3.6. Górne krytyczne pole magnetyczne.....	48
3.7. Parametr anizotropii.....	49
4. Metody otrzymywania skonsolidowanego $MgB_2$ .....	51
4.1. Otrzymywanie monokryształów $MgB_2$ .....	52
4.1.1. Monokrystalizacja z wysokotemperaturowych roztworów – roztopów.....	53
4.1.2. Monokrystalizacja z zastosowaniem wysokich ciśnień.....	54
4.1.3. Monokrystalizacja z mieszanin Mg i B zamkniętych w metalowych ampułach.....	55
4.2. Otrzymywanie $MgB_2$ w postaci skonsolidowanych próbek polikrystalicznych.....	56
4.2.1. Otrzymywanie cienkich warstw $MgB_2$ .....	56
4.2.2. Technologia otrzymywania drutów i taśm $MgB_2$ .....	60
4.2.2.1. Otrzymywanie drutów $MgB_2$ .....	60
4.2.2.2. Otrzymywanie taśm $MgB_2$ .....	62
4.2.2.3. Otrzymywanie wielowłóknowych drutów i taśm $MgB_2$ .....	64
5. Podsumowanie.....	67
II. Część eksperymentalna	
6. Teza i cele badań.....	70
7. Materiał i metodyka badań.....	72
7.1. Materiały użyte w eksperymentach.....	72
7.2. Otrzymywanie drutów $MgB_2$ techniką PIT.....	75

7.2.1. Procedura napełniania rurek.....	75
7.2.2. Przebieg procesu ciągnięcia.....	77
7.2.3. Przebieg procesu spiekania drutów $MgB_2$ .....	78
7.3. Otrzymywanie prętów $MgB_2$ techniką <i>PIT</i> z zastosowaniem konsolidacji proszku $MgB_2$ metodą wybuchową.....	80
7.3.1. Procedura napełniania rurek.....	80
7.3.2. Konsolidacja proszku $MgB_2$ metodą wybuchową.....	80
7.3.3. Przebieg procesu wygrzewania prętów $MgB_2$ .....	84
7.4. Stosowane metody badań.....	85
7.4.1. Obserwacje SEM.....	86
7.4.2. Badania rentgenowskie.....	86
7.4.3. Pomiary magnetyczne.....	88
7.4.4. Pomiary termosiły.....	88
7.4.5. Pomiary gęstości.....	89
8. Technologie spiekania proszków $MgB_2$ .....	89
8.1. Wprowadzenie.....	89
8.2. Otrzymywanie polikrystalicznego $MgB_2$ w postaci litej.....	91
9. Wyniki badań własnych i ich dyskusja.....	96
9.1. Obserwacje metalograficzne drutów $MgB_2$ otrzymanych tradycyjną techniką <i>PIT</i> .....	96
9.1.1. Zgłady wzdlużne drutów .....	96
9.2. Obserwacje metalograficzne prętów $MgB_2$ otrzymanych techniką <i>PIT</i> z konsolidacją proszku $MgB_2$ metodą wybuchową.....	99
9.2.1. Zgłady wzdlużne prętów.....	99
9.2.2. Zgłady poprzeczne prętów.....	102
9.3. Obserwacje metalograficzne wygrzewanych prętów $MgB_2$ otrzymanych techniką <i>PIT</i> z konsolidacją proszku $MgB_2$ metodą wybuchową.....	104
9.3.1. Zgłady wzdlużne wygrzewanych prętów $MgB_2$ .....	104
9.4. Dyskusja i wnioski dotyczące obserwacji metalograficznych drutów i prętów $MgB_2$ .....	109
9.5. Rentgenowska analiza składu fazowego drutów i prętów $MgB_2$ .....	114
9.5.1. Skład fazowy materiału wyjściowego.....	114
9.5.2. Analiza fazowa drutów $MgB_2$ otrzymanych tradycyjną techniką <i>PIT</i> .....	114
9.5.3. Analiza fazowa prętów $MgB_2$ otrzymanych techniką <i>PIT</i> z konsolidacją proszku $MgB_2$ metodą wybuchową.....	118
9.5.4. Analiza fazowa wygrzewanych prętów $MgB_2$ otrzymanych techniką <i>PIT</i> z konsolidacją proszku $MgB_2$ metodą wybuchową.....	121
9.6. Wnioski dotyczące badań rentgenowskich drutów i prętów $MgB_2$ .....	137
9.7. Wyniki badań magnetyczne drutów i prętów $MgB_2$ .....	138
9.7.1. Analiza temperatur krytycznych $T_c$ otrzymanych drutów i prętów $MgB_2$ .....	140
9.7.2. Analiza krytycznych gęstości prądu $J_c$ otrzymanych drutów i prętów $MgB_2$ .....	147

9.8. Wyniki pomiaru termosiły drutów i prętów MgB <sub>2</sub> .....	156
10. Podsumowanie.....	162
11. Wnioski.....	165
III. Literatura.....	167

## **Wstęp**

Dwuborek magnezu (MgB<sub>2</sub>) jest związkiem międzymetalicznym krystalizującym w strukturze typu AlB<sub>2</sub>, grupa przestrzenna P6/mmm. Informacja o jego nadprzewodzących właściwościach, odkryta przez grupę prof. Akimitsu [1], poraz pierwszy została ogłoszona w 2001 roku na konferencji w Sendai. MgB<sub>2</sub> jest materiałem o względnie wysokiej temperaturze krytycznej  $T_c$  ( $\sim 40$  K) przejścia w stan nadprzewodzący oraz wysokich wartościach krytycznej gęstości prądu  $J_c$  ( $\sim 10^7$  A/cm<sup>2</sup>) [2, 3]. Charakterystyki takie decydują o tym, że związek ten cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na możliwości jego praktycznego zastosowania. Do dziś podjęto wiele prac mających na celu otrzymanie MgB<sub>2</sub> zarówno w postaci litych próbek polikrystalicznych jak i w postaci monokryształów. Podjęte próby otrzymania dużych i dobrej jakości monokryształów MgB<sub>2</sub> związane są z koniecznością zrozumienia jego podstawowych właściwości fizycznych. Z kolei prowadzone prace nad otrzymywaniem MgB<sub>2</sub> w postaci dobrze skonsolidowanych, litych próbek polikrystalicznych mają duże znaczenie w związku z jego możliwościami aplikacyjnymi. W chwili obecnej duże znaczenie praktyczne posiadają jedno- lub wielowłóknowe kompozycje drutów i taśm nadprzewodzącego MgB<sub>2</sub>. Kompozycje takie postrzegane są jako nowoczesne materiały do produkcji linii transmisyjnych. W zakresie zastosowań przemysłowych najbardziej obiecującym wydaje się wykorzystanie MgB<sub>2</sub> do produkcji kabli [4]. Z kolei znaczenie praktyczne posiadają magnesy oraz cewki oparte na bazie drutów bądź taśm MgB<sub>2</sub> [5 – 8]. Stąd, z praktycznego punktu widzenia, prowadzone prace badawcze nad otrzymywaniem drutów i taśm MgB<sub>2</sub> posiadają również fundamentalną wartość poznawczą.

W oparciu o dokonany przegląd literatury na temat otrzymywania, właściwości i możliwości zastosowania jedno- lub wielowłóknowych taśm i drutów MgB<sub>2</sub> stwierdzono, że konieczne jest gruntowne poznanie wszystkich procesów, towarzyszących produkcji nadprzewodzącego MgB<sub>2</sub>. Lepsze poznanie tych procesów jest podstawą do poznania i wyeliminowania niekorzystnych etapów towarzyszących produkcji drutów i taśm MgB<sub>2</sub>, a szczegółowa ich analiza pozwoli na opracowanie zmodyfikowanej techniki jego otrzymywania. Celem obecnej pracy było opracowanie nowej metody otrzymywania skonsolidowanego MgB<sub>2</sub>, opartej na technice *Powder-In-Tube (PIT)*, wykorzystującej konsolidację proszku MgB<sub>2</sub> metodą wybuchową.

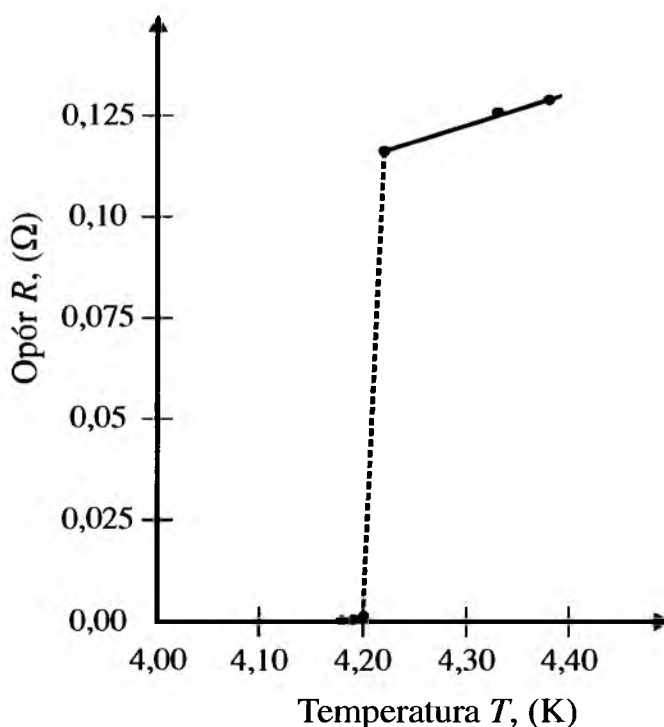
## **I. CZĘŚĆ LITERATUROWA**



## 1. Zjawisko nadprzewodnictwa

### 1.1 Właściwości stanu nadprzewodzącego

Badanie materiałów w niskich temperaturach stało się możliwe dzięki skropleniu helu w 1908 roku. W 1911 roku H. Kamerlingh-Onnes stwierdził, że przy obniżaniu temperatury rtęci do temperatury wrzącego helu jej opór elektryczny maleje do niemierzalnych wartości (Rys. 1) [9]. Kolejne niskotemperaturowe badania stałoprądowe (DC) metali pokazały, że zanik oporu elektrycznego następuje w pewnej, charakterystycznej dla danego materiału, temperaturze zwanej *temperaturą krytyczną*  $T_c$ , a stan, w którym znajduje się metal w wyniku zaniku jego oporu elektrycznego, Kamerlingh-Onnes nazwał *stanem nadprzewodzącym*. Przejście metalu w stan nadprzewodzący zachodzi w bardzo wąskim zakresie temperaturowym  $\Delta T$ . Zaobserwowany zanik oporu elektrycznego jest więc podstawową cechą charakteryzującą materiał będący w stanie nadprzewodzącym.



Rys. 1. Wykres zależność oporu elektrycznego  $R$  od temperatury  $T$  dla Hg, wg [9].

Dalsze badania pokazały, że zewnętrzne pole magnetyczne  $H$  wpływa na wartość temperatury krytycznej  $T_c$  przejścia materiału w stan nadprzewodnictwa. Na tej podstawie ustalono zależność funkcyjną:

$$\frac{H_c}{H_0} = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2, \quad (1)$$

w której  $H_0$  oznacza, dla danego materiału, wartość natężenia krytycznego pola magnetycznego w temperaturze 0 K, natomiast  $T_c$  stanowi temperaturę przejścia bez pola. Tak więc jeżeli pola magnetyczne są większe od  $H_0$  materiał (metal) nie może być przeprowadzony w stan nadprzewodzący w żadnej temperaturze. Wartość pola magnetycznego  $H_0$  określa również maksymalną wartość natężenia prądu  $J$ , którą można uzyskać w danym materiale nadprzewodnikowym.

Należy również pamiętać, że wartość temperatury krytycznej  $T_c$  silnie zależy od natężenia prądu elektrycznego w nadprzewodniku.

Innym ważnym faktem doświadczalnym było ustalenie zależności temperatury krytycznej  $T_c$  od liczby masowej  $A$  izotopu [10, 11]. Badania takie wykonano dla wielu pierwiastków, które mają dużo izotopów, np. cyna ma ich aż 10. Na tej podstawie stwierdzono, że zależność tę można opisać następująco:

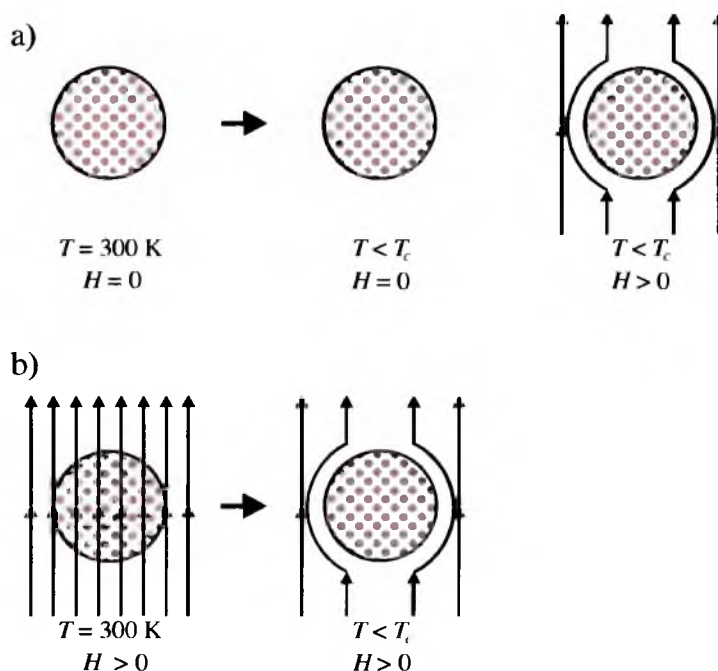
$$T_c \times A^{-\alpha} = const. \quad (2)$$

gdzie:  $\alpha$  – współczynnik izotopowy. Dla prostych metali takich jak Hg, Pb, Sn czy Zn eksperymentalnie wyznaczona wartość współczynnika izotopowego  $\alpha$  jest bliska  $\frac{1}{2}$ . Pokazano również [12, 13], że w przypadku bardziej złożonych układów wartości współczynnika  $\alpha$  mogą nieznacznie odbiegać od wartości  $\frac{1}{2}$ .

W przypadku badań nadprzewodników prądem zmiennym (AC) ujawniono, że przy bardzo dużych częstotliwościach  $\nu$ , większych od pewnej wartości granicznej częstotliwości  $\nu_g$  spełniającej warunek  $h\nu_g = 3,5k_B T_c$  w próbce pojawia się opór elektryczny. Wartość graniczna częstotliwości  $\nu_g$  dla większości nadprzewodników odpowiada mikrofalom.

Kolejną właściwość materiału będącego w stanie nadprzewodzącym odkryli Meissner i Ochsenfeld w 1933 r. [14]. Zaobserwowali oni, że materiał będący w stanie nadprzewodzącym wypycha ze swojego wnętrza linie sił pola magnetycznego czyli zachowuje się jak idealny diamagnetyk (Rys. 2a). Wypychanie pola magnetycznego ze swojego wnętrza ujawnia także materiał, który przechodzi ze stanu normalnego do stanu nadprzewodzącego w obecności zewnętrznego pola magnetycznego  $H$  (Rys. 2b). Takie materiały ujawniają zerową indukcję magnetyczną  $B$  w swoim wnętrzu. Zerowa indukcja magnetyczna  $B$  wewnątrz nadprzewodnika jest efektem pojawienia się na jego powierzchni prądów ekranujących powstających pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego  $H$  o indukcji  $B_H$ . Prądy te wytwarzają we wnętrzu nadprzewodnika indukcję  $B$ , która jest równa i

przeciwnie skierowana do indukcji  $B_H$  zewnętrznego pola magnetycznego  $H$ . W konsekwencji wypadkowa indukcja w nadprzewodniku wynosi zero, a nadprzewodnik zachowuje się jak idealny diamagnetyk. Zjawisko wypychania pola magnetycznego z wnętrza nadprzewodnika nazwano *efektem Meissnera*.



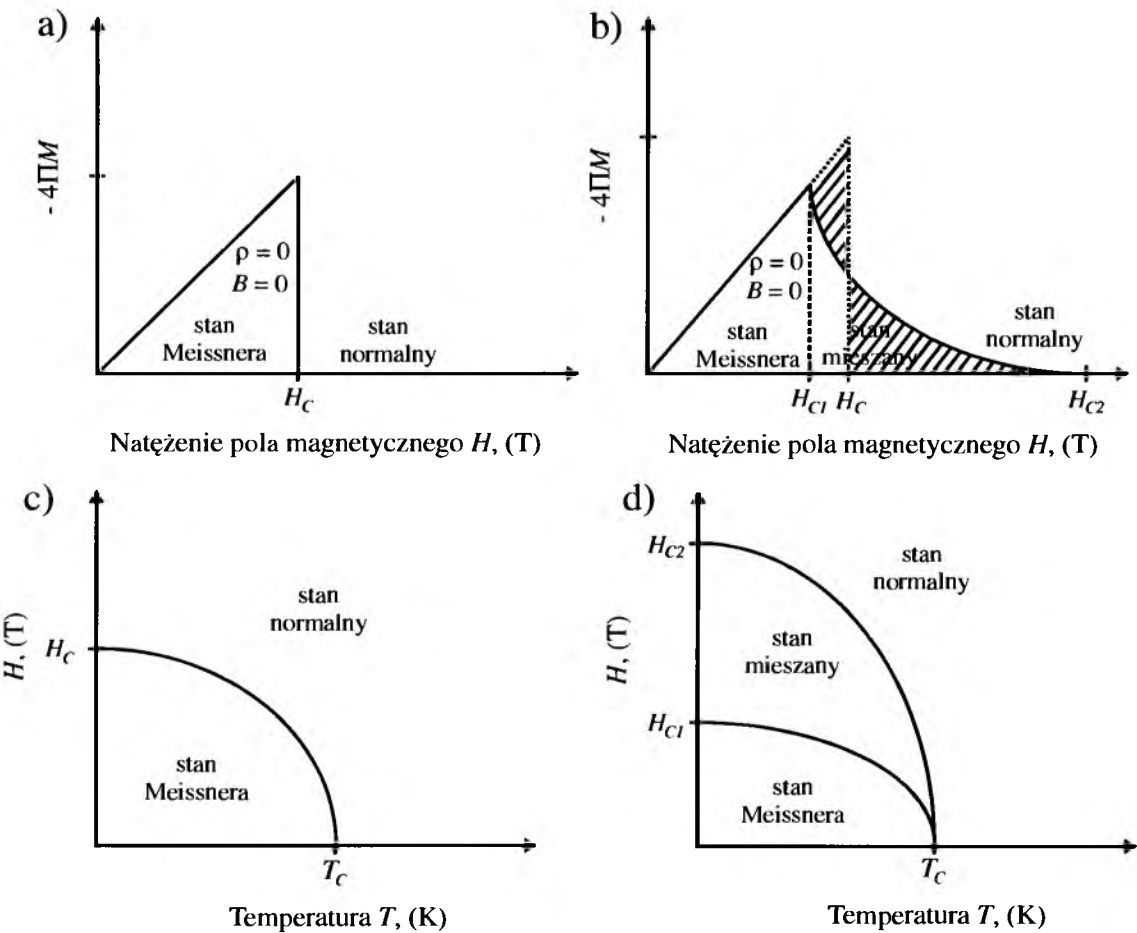
Rys. 2. Schematy obrazujące wpływ zewnętrznego pola magnetycznego  $H$  na nadprzewodnik; gdzie: a) próbka w stanie nadprzewodzącym po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego wypycha ze swojego wnętrza linie sił pola magnetycznego, b) próbka w stanie normalnym umieszczona w polu magnetycznym po oziębieniu poniżej temperatury  $T_c$  przejścia wypycha ze swojego wnętrza linie sił pola magnetycznego.

Badania stanu nadprzewodzącego pokazały, że stan ten nie jest stanem trwałym. Stan nadprzewodzący zanika w momencie, gdy gęstość przepływającego przez próbkę prądu  $J$  przekroczy pewną wartość zwaną wartością krytyczną  $J_c$ . Wówczas w próbce pojawia się opór elektryczny i próbka przechodzi do stanu normalnego.

Meissner i Ochsenfeld [14] stwierdzili, że stan nadprzewodzący ulega zniszczeniu jeśli przyłożone pole magnetyczne  $H$  przekroczy pewną wartość pola, tzw. wartość *pola krytycznego*  $H_c$ . Takie pole krytyczne  $H_c$  wywołuje w próbce przepływ prądu o gęstości przekraczającej wartość krytyczną  $J_c$ . Wówczas nadprzewodnictwo zanika, a próbka będąca w stanie nadprzewodzącym przechodzi do stanu normalnego.

Okazuje się, że przejście nadprzewodnika do stanu normalnego może zachodzić w dwojaki sposób i zależy to od rodzaju materiału z którego wykonany jest nadprzewodnik. W związku z tym wyróżnia się dwie grupy materiałów nadprzewodzących.

Do pierwszej grupy zaliczamy te materiały, które w zewnętrznym polu magnetycznym  $H$  nie przekraczającym wartość krytycznego pola magnetycznego  $H_c$  całkowicie wypychają ze swego wnętrza strumień magnetyczny. W polach tych nadprzewodniki takie znajdują się w *stanie pośrednim*. Jednak gdy pole magnetyczne  $H$  przekroczy wartość krytycznego pola magnetycznego  $H_c$  próbka przechodzi do stanu normalnego i strumień zewnętrznego pola magnetycznego przenika przez próbkę. Nadprzewodniki zachowujące się w ten sposób w zewnętrznym polu magnetycznym  $H$  nazywamy *nadprzewodnikami I rodzaju* (Rys. 3a, c).



Rys. 3. Krzywa namagnesowania (a, b) oraz wykresy fazowe (c, d) dla nadprzewodnika: a, c) I rodzaju b, d) II rodzaju.

W związku z tym, iż wewnętrzna indukcja magnetyczna  $B$  ma ścisły związek z namagnesowaniem  $M$  możliwe jest przeprowadzenie analogicznego rozumowania dla

zachowania się namagnesowania  $M$  próbki w zewnętrznym polu magnetycznym  $H$ . W polach magnetycznych mniejszych od  $H_c$  namagnesowanie  $M$  nadprzewodnika I rodzaju równe jest przyłożonemu zewnętrznemu polu magnetycznemu  $H$  ( $M = H$ ). Jednak gdy natężenie pola  $H$  przekroczy wartość krytycznego pola magnetycznego  $H_c$  wówczas namagnesowanie  $M$  zanika i nadprzewodnik przechodzi do stanu normalnego.

Przeprowadzone eksperymenty pokazały, że w nadprzewodnikach I rodzaju, w wyniku przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego  $H$ , w warstwie powierzchniowej pojawiają się prądy ekranujące  $J_H$ . Wraz ze wzrostem wartości natężenia zewnętrznego pola magnetycznego  $H < H_c$ , prądy ekranujące  $J_H$  rozkładają się tak, aby indukcja magnetyczna  $B$  wewnątrz nadprzewodnika wynosiła zero. W efekcie wewnętrzna indukcja magnetyczna  $B$  nie spada gwałtownie do zera na granicy materiału lecz zanika stopniowo w obszarze, w którym płyną prądy ekranujące  $J_H$ . Głębokość na której płyną prądy ekranujące  $J_H$  nazywamy *głębokością wnikania*  $\lambda$  i jest to obszar penetrowany przez strumień zewnętrznego pola magnetycznego  $H$ . Głębokość wnikania strumienia zewnętrznego pola magnetycznego  $H$  do wnętrza nadprzewodzącej próbki zależy od rodzaju nadprzewodnika i przyjmuje wartość rzędu  $10^{-5}$  cm. Dla próbek o grubościach  $x$  przewyższających głębokość wnikania ( $x \gg 10^{-5}$  cm) indukcja magnetyczna  $B$  zanika eksponentalnie zgodnie z zależnością:

$$B(x) = B(0)e^{\frac{-x}{\lambda}}. \quad (3)$$

Głębokość wnikania  $\lambda$  nie jest wielkością stałą, lecz zależy ona od temperatury [15]. Przy temperaturach niższych od temperatury  $T_c$  przejścia materiału w stan nadprzewodzący głębokość wnikania  $\lambda$  słabo zależy od temperatury. Jednak w pobliżu temperatury przejścia  $T_c$  nadprzewodnika do stanu normalnego głębokość wnikania  $\lambda$  gwałtownie rośnie. Przy temperaturze równej temperaturze  $T_c$  głębokość wnikania  $\lambda$  dąży do nieskończoności, a jej zależność od temperatury może być zapisana w postaci:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{(1-t^4)}}, \quad (4)$$

gdzie:  $t$  – jest zdefiniowane jako stosunek danej temperatury do temperatury przejścia,

$$t = \frac{T}{T_c}. \quad (5)$$

W zależności (4),  $\lambda_0$  jest podstawowym parametrem charakteryzującym dany nadprzewodnik i prawie nie zależy od temperatury. Jednak gdy zewnętrzne pole magnetyczne  $H$  osiągnie

wartość pola krytycznego  $H_c$ , na powierzchni nadprzewodnika I rodzaju zaczynają płynąć prądy o gęstości równej krytycznej gęstości prądu  $J_c$ . Takie prądy prowadzą do zaniku prądów ekranujących  $J_H$ , które osłaniały próbkę przed zewnętrznym, przyłożonym polem magnetycznym  $H$  i próbka przechodzi do stanu normalnego.

W drugim przypadku stan nadprzewodzący w próbce może zostać zniszczony gdy prądy pochodzą od zewnętrznego źródła prądu  $J_z$ . Prądy takie płyną po powierzchni nadprzewodnika i zwane są prądami naskórkowymi bądź prądami transportu  $J_I$ . W tym przypadku prądem krytycznym  $J_c$ , który niszczy stan nadprzewodzący, będzie taki prąd transportu  $J_I$ , który na powierzchni nadprzewodnika wytwarza krytyczne pole magnetyczne o natężeniu  $H_c$ . Wówczas w nadprzewodniku o zerowym oporze pojawi się opór i próbka przejdzie do stanu normalnego. Badania nadprzewodników pokazały, iż prądy płynące po powierzchni nadprzewodnika mogą pochodzić z dwóch źródeł. Jednym źródłem może być źródło prądu zewnętrznego, które prowadzi do pojawienia się prądu transportu  $J_I$  w nadprzewodniku. Drugim źródłem prądu może być zewnętrzne pole magnetyczne  $H$ , które powoduje, że w nadprzewodniku płyną prądy ekranujące  $J_H$ . Wówczas prądy ekranujące  $J_H$  nakładają się na prądy transportu  $J_I$  i całkowita wartość gęstości prądu  $J$  jest sumą tych dwóch składników. Stan nadprzewodzący ulegnie zniszczeniu gdy wartość całkowitej gęstości prądu  $J$  przekroczy wartość krytycznej gęstości prądu  $J_c$ . Dla nadprzewodników I rodzaju wartości krytyczne pola magnetycznego  $H_c$  są małe, przez co materiały takie nie znalazły większego praktycznego zastosowania.

Drugą grupę nadprzewodników stanowią nadprzewodniki nazywane *nadprzewodnikami II rodzaju*. Nadprzewodniki takie posiadają dwie wartości krytycznego pola magnetycznego:  $H_{c1}$  i  $H_{c2}$ , określane odpowiednio jako dolne i górne pola krytyczne (Rys. 3b, d). Badania takich nadprzewodników ze zmianą natężenia zewnętrznego pola magnetycznego  $H$  pokazały, że strumień magnetyczny  $\Phi$  z wnętrza materiału wypychany jest całkowicie tylko poniżej dolnego pola krytycznego  $H_{c1}$ . W tym polu próbka w całej objętości jest diamagnetyczna, a prądy ekranujące  $J_H$  krążą tak aby indukcja magnetyczna  $B$  wewnątrz nadprzewodnika wynosiła 0. A więc w polu poniżej  $H_{c1}$  nadprzewodnik II rodzaju zachowuje się jak nadprzewodnik I rodzaju w polu poniżej  $H_c$ . Z kolei w zewnętrznym polu magnetycznym  $H$  zawartym pomiędzy  $H_{c1} < H < H_{c2}$  nadprzewodnik znajduje się w *stanie mieszanym*. W stanie tym, tak jak w polu poniżej  $H_{c1}$ , w próbce płyną prądy ekranujące  $J_H$ . Jednak dodatkowo w stanie tym strumień magnetyczny wnika do wnętrza próbki, w postaci wirów zwanych *worteksami* bądź *fluksoidami*, równoległe do kierunku wektora przyłożonego pola magnetycznego. Wiry posiadają w swoim wnętrzu rdzenie obejmujące materiał w stanie

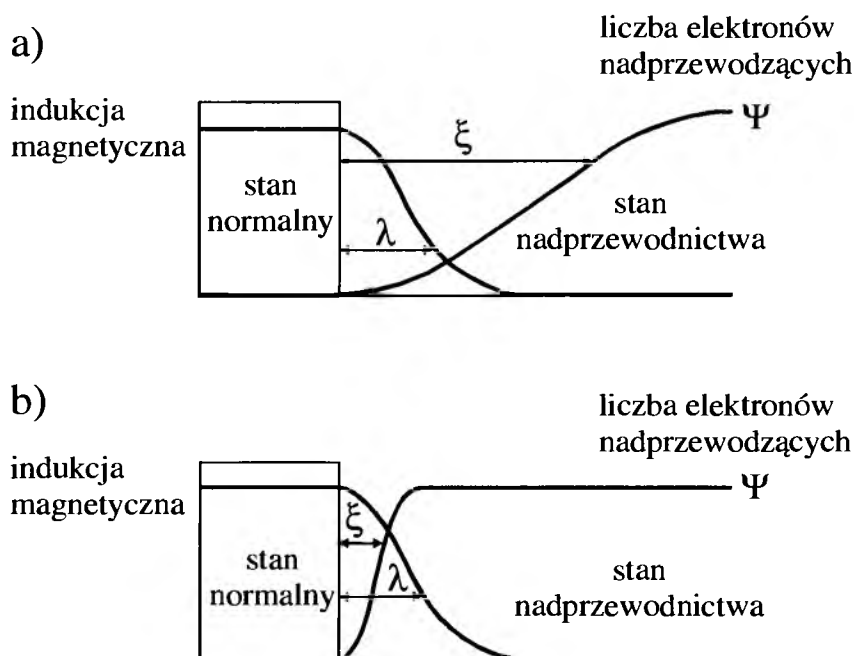
normalnym, które w przybliżeniu można traktować jako walce. Rozmiary średnic rdzeni tych wirów są rzędu  $10^{-4}$  mm lub mniejsze. W rdzeniach istnieje strumień magnetyczny  $\Phi$  o tym samym kierunku co przyłożone pole magnetyczne. Strumień magnetyczny  $\Phi$  wewnątrz każdego rdzenia generowany jest przez wir trwałego prądu krążącego wokół rdzenia w kierunku odwrotnym do prądu powierzchniowego. Wiry w materiale tworzą sieć równoległych rdzeni normalnych o strukturze heksagonalnej zwanej siecią Abrikosowa [16]. W pobliżu  $H_{c1}$  odległość między wirami jest rzędu głębokości wnikania  $\lambda$ , a wiry odpychają się między sobą. Jednak gdy natężenie zewnętrznego pola magnetycznego wzrasta powyżej  $H_{c1}$  odległość między wirami maleje. W związku z tym, że każdy wir posiada w swoim wnętrzu rdzeń związany ze strumieniem magnetycznym, zatem wartość indukcji magnetycznej  $B$  w nadprzewodniku wzrasta. Przy odpowiednio wysokich polach zewnętrznych  $H$ , rdzenie łączą się ze sobą. Wówczas indukcja magnetyczna  $B_R$  pochodząca od rdzeni jak i indukcja magnetyczna  $B_I$  pochodząca od prądów powierzchniowych jest bliska indukcji zewnętrznego pola magnetycznego  $B_H$ . W zewnętrznym polu magnetycznym o wartości krytycznej  $H_{c2}$  indukcja  $B$  wewnątrz nadprzewodnika staje się równa indukcji  $B_H$  i nadprzewodnik ze stanu nadprzewodzącego przechodzi do stanu normalnego. Analizując zmiany namagnesowania  $M$  wraz ze zmianą natężenia zewnętrznego pola magnetycznego  $H$  nadprzewodników II rodzaju można zaobserwować, że nadprzewodniki te mogą znajdować się w jednym z trzech stanów nadprzewodnictwa, tj.: w stanie Meissnera, w stanie mieszanym lub stanie normalnym (Rys. 3b). Z bardziej wnikliwych rozważań wynika jednak, że zewnętrzna powierzchniowa część próbki może pozostawać nadal nadprzewodząca w polach znacznie wyższych od  $H_{c2}$ .

Zachowanie się nadprzewodnika I i II rodzaju w zależności od wartości pola magnetycznego  $H$  i temperatury  $T$  pokazano na Rys. 3c, d. Jak widać z rysunku zachowanie nadprzewodnika w zewnętrznym krytycznym polu magnetycznym  $H_c$  silnie zależy od temperatury. Im niższa temperatura  $T$  tym pola krytyczne  $H_c$  są wyższe. Wraz ze wzrostem temperatury, krytyczne pole magnetyczne  $H_c$  maleje spadając do zera dla  $T = T_c$ . W związku z tym każdy nadprzewodnik charakteryzowany jest przez parę parametrów, tj.: temperaturę  $T$  i natężenie pola magnetycznego  $H$ . Stąd przejście do stanu normalnego może być wynikiem zarówno wzrostu temperatury jak i pola magnetycznego lub obu tych czynników.

Jak się okazuje górne pole  $H_{c2}$  nadprzewodników II rodzaju może być nawet kilkakrotnie razy większe od wartości pola  $H_c$  dla nadprzewodników I rodzaju (Rys. 3c, d).

Analiza stanu nadprzewodzącego wykazała, że zarówno nadprzewodniki I rodzaju będące w stanie pośrednim jak i nadprzewodniki II rodzaju będące w stanie mieszanym na

granicy nadprzewodnik – materiał normalny wykazują zanik uporządkowania nadprzewodzącego [16]. W nadprzewodnikach I rodzaju parametr uporządkowania  $\Psi$  nie zanika nagle, lecz maleje stopniowo w warstwie o skończonej grubości. Zmiana wartości parametru uporządkowania  $\Psi$  następuje od wartości maksymalnej jaką posiada on w głębi nadprzewodnika, do zera na granicy nadprzewodnik – materiał normalny (Rys. 4a). W nadprzewodnikach II rodzaju oprócz zaniku uporządkowania nadprzewodzącego w przypowierzchniowej warstwie nadprzewodnik – materiał normalny, następuje również zanik parametru uporządkowania  $\Psi$  wewnątrz próbki. Pojedynczy fluksoid z rdzeniem normalnym oraz obecność fluksoidów sąsiednich powoduje zmianę wartości parametru uporządkowania  $\Psi$  od wartości maksymalnej do zera (Rys. 4b). Grubość warstwy na której następuje spadek uporządkowania nazywamy odległością korelacji lub *parametrem korelacji*  $\xi$ . Dla nadprzewodników będących czystymi metalami parametr korelacji oznaczony jako  $\xi_0$  przyjmuje wartość  $10^{-4}$  cm, podczas gdy dla zanieczyszczonych metali i stopów parametr korelacji  $\xi$  osiąga wartości  $5 \times 10^{-6}$  cm.



Rys. 4. Schemat obrazujący zachowanie się głębokości wnikania  $\lambda$  strumienia zewnętrznego pola magnetycznego  $H$  do wnętrza nadprzewodnika, długości korelacji  $\xi$  oraz parametru uporządkowania  $\Psi$  w funkcji odległości  $w$ : a) nadprzewodnikach I rodzaju w stanie pośrednim, b) nadprzewodnikach II rodzaju w stanie mieszanym (dla fluksoidu).



Podstawową własnością parametru korelacji  $\xi$  jest jego zależność od stopnia zanieczyszczenia nadprzewodnika czyli, od długości drogi swobodnej elektronów przewodnictwa w stanie normalnym. Stąd w nadprzewodnikach I rodzaju, w których droga swobodna elektronów jest większa od drogi swobodnej elektronów w nadprzewodnikach II rodzaju,  $\xi > \lambda$  (Rys. 4a), z kolei w nadprzewodnikach II rodzaju,  $\xi < \lambda$  (Rys. 4b).

Z przeprowadzonych badań wynika, że głębokość wnikania  $\lambda$  jak i długość korelacji  $\xi$  mają skończone wartości. Stąd wniosek, że są one ściśle związane z energią powierzchniową  $E_p$  określającą granice między obszarem normalnym a nadprzewodzącym. Okazuje się, że energia powierzchniowa  $E_p$  między granicą rozdzielającą obszary będące w stanach nadprzewodzącym i normalnym, może być dodatnia bądź ujemna, gdyż  $\lambda$  i  $\xi$  nie muszą być sobie równe. Dlatego, w zależności od tego czy mamy do czynienia z nadprzewodnikiem I bądź II rodzaju energia powierzchniowa jest odpowiednio dodatnia lub ujemna.

Określenie wartości energii powierzchniowej  $E_p$  możliwe jest poprzez wyznaczenie wzajemnego stosunku głębokości wnikania  $\lambda$  i długości koherencji  $\xi$ . Parametr ten oznaczany jako  $\kappa$  nosi nazwę parametru Ginzburga – Landaua [17]

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}. \quad (6)$$

Parametr  $\kappa$  jest wielkością niezwykle ważną. Dla  $\kappa < 1/\sqrt{2}$  energia powierzchniowa  $E_p$  jest dodatnia i wówczas mamy do czynienia z nadprzewodnikiem I rodzaju. Z kolei, gdy  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  energia powierzchniowa  $E_p$  jest ujemna i wówczas mamy do czynienia z nadprzewodnikiem II rodzaju [16, 18].

Stanem trwałym dla każdego układu jest stan o najniższej energii swobodnej. Miarą trwałości układu dla nadprzewodnika w krytycznym polu magnetycznym  $H$  jest *entalpia swobodna*  $G$  (często nazywana *energiją swobodną Gibbsa*). W procesie oziębiania próbki poniżej temperatury  $T_c$ , okazuje się, że entalpia swobodna  $G$  stanu nadprzewodzącego jest niższa od entalpii swobodnej  $G$  stanu normalnego. Oznacza to, że podczas przejścia próbki ze stanu nadprzewodzącego do stanu normalnego następuje wzrost jej energii. Wzrost entalpii swobodnej  $G$  następuje tak długo aż energia stanu nadprzewodnictwa przewyższy energię stanu normalnego i wówczas nadprzewodnik przejdzie do stanu normalnego.

Wielkością dającą wiele informacji o materiałach nadprzewodzących jest molowe ciepło właściwe  $C_p$  ( $p = \text{const.}$ ). Dla nadprzewodników I rodzaju z jednym krytycznym polem magnetycznym  $H_c$  będących w stanie nadprzewodnictwa w temperaturze przejścia  $T_c$  ze stanu nadprzewodzącego do stanu normalnego towarzyszy skok ciepła właściwego. Podczas gdy

dla tego samego nadprzewodnika będącego w stanie normalnym nie obserwuje się wzrostu molowego ciepła właściwego. Obserwowany skok ciepła właściwego  $C_p$  stanowi *przejście fazowe II rodzaju*. Przejście to w braku zewnętrznego pola magnetycznego zachodzi bez obecności ciepła utajonego, a ciepło właściwe  $C_p$  zmienia się skokowo. Z kolei gdy przejście zachodzi w obecności pola magnetycznego ciepło utajone występuje. Ciepło utajone wynika z większej energii swobodnej stanu normalnego od energii swobodnej stanu nadprzewodnictwa. Tak więc przejście ze stanu nadprzewodnictwa do stanu normalnego w polu magnetycznym jest *przejściem fazowym I rodzaju*.

Dla nadprzewodników II rodzaju z dwoma polami krytycznymi  $H_{c1}$  i  $H_{c2}$  wraz ze wzrostem temperatury w stałym polu magnetycznym obserwujemy dwie zmiany ciepła właściwego  $C_p$  w temperaturze  $T_1$  i w temperaturze  $T_2$ . W temperaturze  $T_1$  nadprzewodnik przechodzi ze stanu nadprzewodzącego do stanu mieszanego. Przejściu temu towarzyszy ostry wzrost ciepła właściwego. W temperaturze  $T_2$  materiał ze stanu mieszanego przechodzi do stanu normalnego w którym obserwujemy skok ciepła właściwego analogiczny do obserwowanego w nadprzewodnikach I rodzaju przy braku pola magnetycznego.

## 1.2. Teoria nadprzewodnictwa

### 1.2.1. Teoria Londonów

Pierwsze próby opisu zjawiska nadprzewodnictwa podjęli w 1935 roku bracia Fitz i Hainz Londonowie [15]. Wykazali oni, że pewne własności nadprzewodników można zrozumieć dzięki prostemu założeniu, iż poniżej temperatury przejścia następuje podział elektronów przewodnictwa na dwie grupy tj.: *elektrony nadprzewodzące* poruszające się w metalu bez oporu oraz *elektrony normalne* napotykające opór. Wzrost temperatury w kierunku  $T_c$  wpływa na pojawienie się coraz większej ilości elektronów normalnych oraz spadek ilości elektronów nadprzewodzących, aż w temperaturze przejścia wszystkie elektrony stają się elektronami normalnymi, a nadprzewodnik przechodzi do stanu normalnego. Z kolei w temperaturze 0 K wszystkie elektrony przewodnictwa są elektronami nadprzewodzącymi. Opisany model nadprzewodnictwa nosi nazwę *modelu dwucieczowego*. Idea modelu dwucieczowego jest fenomenologiczną teorią opisującą elektromagnetyczne własności nadprzewodników. W doskonały sposób opisuje ona zanik oporu w nadprzewodniku oraz zjawisko Meissnera.

### **1.2.2. Teoria Ginzburga – Landaua**

Teoretyczne poprawki do fenomenologicznej teorii Londonów zostały wspólnie wprowadzone przez Ginzburga i Landaua [17]. Wprowadzili oni pewne założenia, które poprawnie opisują przejście fazowe w polu zerowym, to jednak w odróżnieniu do czysto klasycznej teorii Londonów, teoria Ginzburga – Landaua opisuje wpływ pola magnetycznego na nadprzewodnik przy pomocy mechaniki kwantowej. Zaproponowali opis stanu nadprzewodzącego za pomocą tzw. *parametru porządku*, który powyżej temperatury krytycznej  $T_c$  przyjmuje wartość zerową.

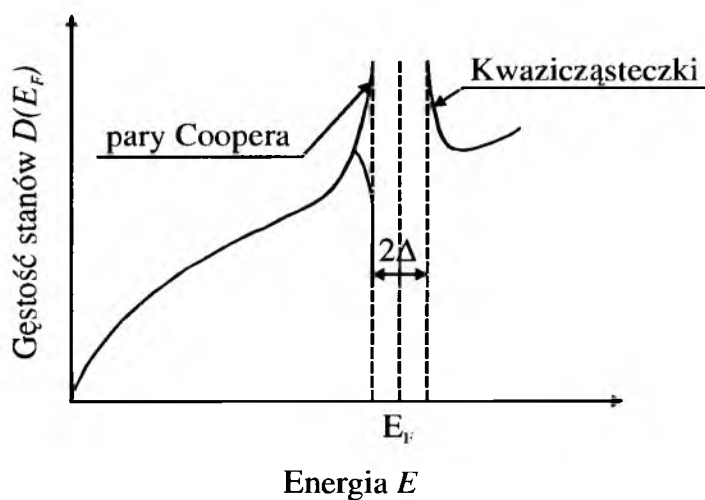
Teoria Ginzburga – Landaua pozwala opisać wpływ pola magnetycznego na gęstość nośników nadprzewodzących  $n_s$  oraz przewidzieć istnienie wirów w nadprzewodnikach II rodzaju. Teoria ta tłumacząc stan nadprzewodzący uwzględnia parametr zwany głębokością wnikania  $\lambda(T)$  oraz odległością korelacji  $\xi(T)$ , charakteryzujące stan nadprzewodzący.  $\xi(T)$  charakteryzuje odległość, na której parametr porządku może się zmieniać, nie powodując znacznego wzrostu entalpii swobodnej  $G$ .

Niestety teoria Ginzburga – Landaua nie uwzględnia faktu, że oddziaływanie elektron – fonon jest w stanie związać ze sobą dwa elektrony w parę Coopera. Mechanizm powstawania par Coopera opisuje dopiero teoria BCS.

### **1.2.3. Teoria BCS**

Mikroskopowe próby powiązania teorii z doświadczeniem zaproponowali w 1957 roku J. Bardeen, L. Cooper, i J. R. Schrieffer [19]. Kwantowa teoria nadprzewodnictwa znana pod nazwą *teorii BCS* oparta została na założeniu H. Frölich [20] z 1950 roku, który przyjął iż kwant drgania sieci krystalicznej, fonon, odgrywa zasadniczą rolę w mechanizmie prowadzącym do nadprzewodnictwa. Wykazał on, że jeśli jeden z elektronów emituje kwant drgania sieci krystalicznej, który jest absorbowany przez inny elektron, to w pewnych warunkach oddziaływanie między tymi elektronami może być przyciągające. Jednak nie potrafił on wytłumaczyć roli oddziaływania przyciągającego w nadprzewodnikach, skoro odpychające oddziaływanie kulombowskie między elektronami jest znacznie silniejsze. Problem ten rozwiązał Cooper, który wykazał, iż w wystarczająco niskiej temperaturze elektron poruszający się w sieci krystalicznej modyfikuje nieznacznie położenie jonu w sieci, które z kolei wpływa na położenie sąsiednich jonów w kryształ. W ten sposób powstaje fonon, który rozchodząc się w sieci krystalicznej powoduje pojawienie się sił wiązania

pomiędzy dwoma elektronami o przeciwnych spinach. A więc oddziaływanie między elektronami zachodzi przez fonon, który jest w stanie związać ze sobą dwa elektrony, a wymianę fononu pomiędzy elektronami można uważać za zjawisko kwantowe. Takie związane pary elektronów nazywamy *parami Coopera*. Rozmiar pary, czyli odległość między elektronami jest bardzo duża, rzędu  $10^3$  nm. Stąd wniosek, że para elektronów jest słabo związana. Okazuje się, że dwa elektrony są w stanie związać się w parę w obecności innych elektronów dzięki istnieniu między nimi przyciągającego oddziaływania w pobliżu powierzchni Fermiego  $E_F$ . Przyjmujemy, że w ten sposób powstaje stan uporządkowania sieć krystaliczna – pary Coopera. Dzięki takiemu uporządkowaniu elektrony nie ulegają rozpraszaniu na drganiach sieci krystalicznej i w efekcie następuje zanik oporu. A więc, w nadprzewodnikach wiązanie się elektronów w pary Coopera prowadzi do zmiany rozkładu stanów energetycznych w pobliżu energii Fermiego  $E_F$  i do wytworzenia się przerwy energetycznej  $2\Delta$  w widmie wzbudzeń elektronowych (Rys. 5). Przerwa ta oddziela stan podstawowy od stanów wzbudzonych. W stanie podstawowym pary Coopera mają energię mniejszą od energii Fermiego  $E_F$ . W temperaturze wyższej od 0 K dochodzi do wzbudzenia elektronów, które zaczynają zajmować stany nad przerwa energetyczną, a takie wzbudzone elektrony nazywamy kwazicząsteczkami.



Rys. 5. Gęstość stanów elektronowych  $D(E_F)$  w funkcji energii  $E$  dla nadprzewodnika.

W celu wzbudzenia elektronu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego potrzebna jest energia równa szerokości przerwy  $2\Delta$ , będąca energią wiązania pary. Wraz ze wzrostem temperatury coraz więcej par ulega rozerwaniu wraz z jednoczesnym spadkiem

szerokości przerwy energetycznej. W temperaturze krytycznej  $T_c$  wszystkie pary Coopera zostają rozerwane, a szerokość przerwy maleje do zera.

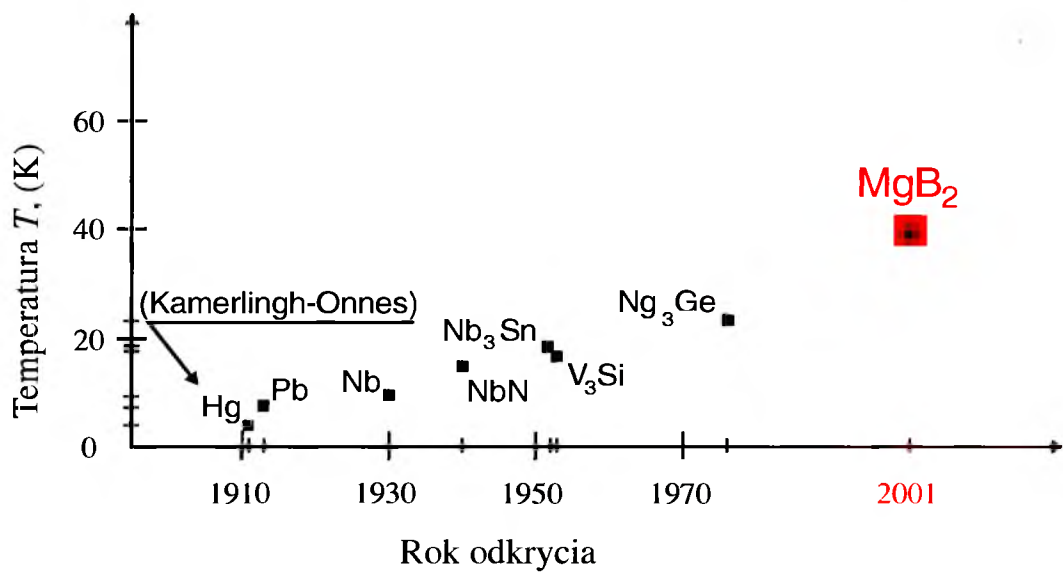
Najbardziej uniwersalną relacją wynikającą z teorii BCS jest zależność pomiędzy temperaturą krytyczną  $T_c$ , a przerwą energetyczną  $2\Delta$ :

$$2\Delta(0) = 3,52k_B T_c. \quad (7)$$

Przy pomocy teorii BCS wyjaśniono zanik oporu elektrycznego materiału będącego w stanie nadprzewodzącym. Zgodnie z nią, w procesie łączenia się dwóch elektronów w pary Coopera biorą udział elektrony o przeciwnych pędach, tak by wypadkowy pęd pary, gdy nie płynie prąd był równy zeru. Gdyby w trakcie przepływu prądu jeden z elektronów doznał rozproszenia, nie mógłby już korelować z drugim elektronem, a para uległaby rozerwaniu. Rozerwanie pary zwiększyłoby energię układu o  $2\Delta$ , ale ponieważ każdy układ fizyczny dąży do minimum energii, więc elektrony związane nie biorą udziału w procesie rozpraszania, a ich przepływ odbywa się bez strat. Rozerwanie par Coopera może nastąpić jedynie wówczas gdy gęstość prądu wzrasta tak, że energia kinetyczna nośników prądu nadprzewodzącego przekracza energię wiązania elektronów w pary. Teoria BCS przewiduje również występowanie efektu izotopowego.

### **1.3. Materiały nadprzewodzące**

Od chwili odkrycia nadprzewodnictwa w rtęci, zanik oporu elektrycznego ujawniono w wielu pierwiastkach metalicznych, stopach, związkach międzymetalicznych jak i domieszkowanych półprzewodnikach. Obecnie znanych jest 38 pierwiastków i około tysiąca stopów i związków wykazujących właściwości nadprzewodzące. Ze względu na wartości temperatury przejścia materiału w stan nadprzewodzący materiały te podzielono na dwie grupy materiałów nadprzewodzących, tj. nadprzewodniki niskotemperaturowe, często nazywane „klasycznymi” oraz wysokotemperaturowe nadprzewodniki tlenkowe (*High-Temperature-Superconductors* – *HTS*). Pierwszą grupę nadprzewodników stanowią zarówno pierwiastki jak i związki międzymetaliczne (Rys. 6).



Rys. 6. Rok odkrycia niektórych nadprzewodników niskotemperaturowych.

Stwierdzono, że niob jest pierwiastkiem charakteryzującym się najwyższą temperaturą krytyczną przejścia w stan nadprzewodzący równą  $T_c = 9,2\text{ K}$  [21]. Z kolei w przypadku związków międzymetalicznych najwyższą temperaturę krytyczną  $T_c = 23,2\text{ K}$  odkryto w Nb<sub>3</sub>Ge [22]. Do tej grupy nadprzewodników należą także fazy Chevrela, będące połączeniem molibdenu z ołowiem, cyną, barem i in. [23] oraz interkalowane fullereny będące połączeniem trójwymiarowej molekuly węgla C<sub>60</sub> z metalem alkalicznym [24] (Tabela 1).

Tabela 1. Przykładowe nadprzewodniki niskotemperaturowe i ich temperatury krytyczne  $T_c$

Nadprzewodnik	$T_c$ (K)	Literatura
Hg	4,15	[9]
Nb	9,2	[21]
Nb <sub>3</sub> Al	16	[25]
Nb <sub>3</sub> Ge	23,2	[22]
PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	15	[23]
Rb <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	29	[26]

Druga grupa nadprzewodników, nazywana nadprzewodnikami wysokotemperaturowymi, pojawiła się w 1986 roku (Tabela 2). W tym roku Bednorz z Müllerem [27] stwierdzili występowanie nadprzewodnictwa w tlenku La<sub>5-x</sub>Ba<sub>x</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>5(3-δ)</sub> dla x

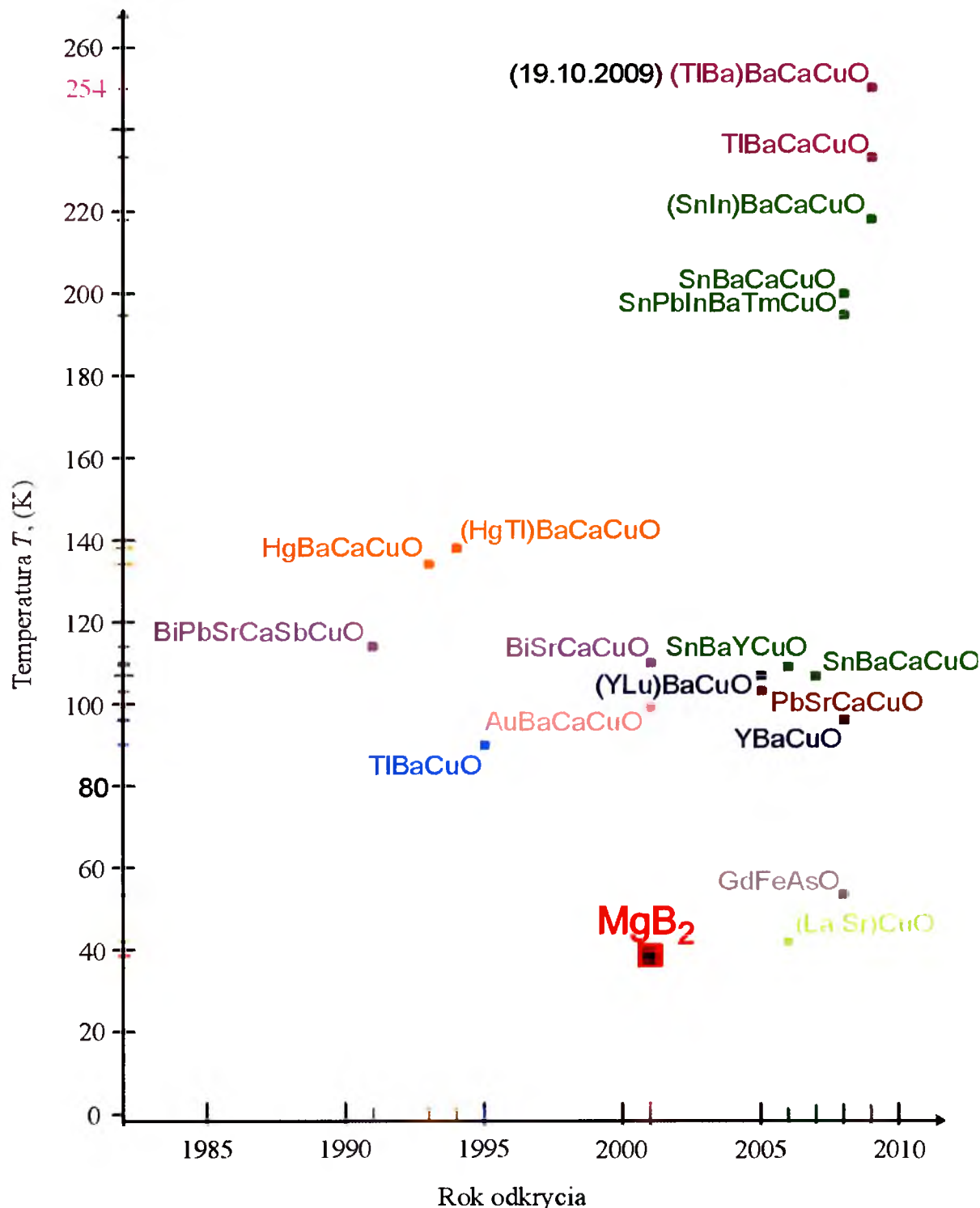
$= 1.0$ ,  $x = 0.75$  oraz  $x = \delta > 0$  w temperaturach powyżej 30 K. Przyjmuje się, że od tego roku rozpoczyna się era nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego.

**Tabela 2.** Przykładowe nadprzewodniki wysokotemperaturowe i ich temperatury krytyczne  $T_c$

Nadprzewodnik	$T_c$ (K)	Literatura
$La_{5-x}Ba_xCu_5O_{5(3-\delta)}$	36	[27]
$Ga_2Sr_4Y_2CaCu_5O_x$	85	[25]
$Y_2Ba_5Cu_7O_x$	96	[25]
$(Hg_{0,8}Tl_{0,2})Ba_2Ca_2Cu_3O_{8,33}$	138	[25]
$Sn_6Ba_4Ca_2Cu_{10}O_y$	200	[25]
$Tl_5Ba_4Ca_2Cu_9O_x$	233	[25]
$(Tl_4Ba)Ba_4Ca_2Cu_{10}O_y$	242	[25]

Dalsze badania układów tlenkowych pokazały, że istnieje wiele związków, które wykazują nadprzewodnictwo przy wartościach  $T_c$  wyższych od temperatury wrzenia ciekłego azotu (77K). Przykładem takiego materiału tlenkowego jest związek  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (oznaczany skrótem YBCO), który był pierwszym materiałem tlenkowym, w którym stwierdzono przejście w stan nadprzewodzący w temperaturze krytycznej  $T_c > 77$  K [28]. W kolejnych latach odkryto nadprzewodnictwo w związkach z cyną [25], bizmutem [29], talem [30] i rtęcią [25] z temperaturami przejścia  $T_c$  do stanu nadprzewodzącego równymi odpowiednio: 86 K, 105 K, 120 K oraz 135 K. Dalsze intensywne prace badawcze prowadzone nad chemiczną modyfikacją znanych już nadprzewodników doprowadziły, w ostatnich pięciu latach, do odkrycia nowych nadprzewodników charakteryzujących się wyższymi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$ . W grupie materiałów YBCO, znalazł się, odkryty w 2008 roku związek  $Y_3Ba_5Cu_8O_x$  charakteryzujący się temperaturą krytyczną  $T_c = 105$  K [25]. Z kolei zmodyfikowany związek typu  $(Y_{0,5}Lu_{0,5})Ba_2Cu_3O_7$  przechodzi w stan nadprzewodzący przy temperaturze  $T_c = 107$  K [25]. Liczną grupę nadprzewodników charakteryzujących się wysokimi wartościami  $T_c$  stanowią tlenki cyny z ołowiem i indem [25]. Najwyższą temperaturę  $T_c = 218$  K w tego typu układach uzyskano w związku  $(Sn_5In)Ba_4Ca_2Cu_{11}O_y$  [25]. Obecnie jednak najwyższe temperatury krytyczne  $T_c$  przejścia w stan nadprzewodzący ujawniają związki oparte na bazie talu. W marcu 2009 roku [25] wysoką temperaturę krytyczną  $T_c = 233$  K obserwowano w związku  $Tl_5Ba_4Ca_2Cu_9O_x$ . Obecnie jednak najwyższą

temperaturę przejścia  $T_c$  w stan nadprzewodzący równą 254 K stwierdzono w związku  $(Tl_4Ba)Ba_2Ca_2Cu_7O_{13+}$  odkrytym w październiku 2009 roku [25]. Na Rys. 7 pokazano temperatury krytyczne  $T_c$  przykładowych nadprzewodników wysokotemperaturowych od czasu odkrycia nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego przez Bednorza i Müllera do dnia dzisiejszego.



Rys. 7. Rok odkrycia niektórych nadprzewodników wysokotemperaturowych.



W chwili obecnej, nadal prowadzone są intensywne poszukiwania nowych materiałów nadprzewodzących. W ciągu ostatnich lat odkryto wiele związków ujawniających zanik oporu w niskich temperaturach. Z ciekawych związków warto wymienić:  $UGe_2$  [31],  $GdFeAsO_{1-\delta}$  [32],  $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$  [33] czy silnie promieniotwórczy  $PuCoGa_5$  [34]. Dalsze poszukiwania nadprzewodnictwa w wyższych temperaturach skłoniło fizyków do podjęcia prac nad otrzymywaniem materiałów nadprzewodzących z zastosowaniem wysokich ciśnień. Próby te zakończyły się powodzeniem. W ten sposób stwierdzono, że znany przewodnik jakim jest Li pod ciśnieniem 81 GPa staje się nadprzewodnikiem przy temperaturze krytycznej  $T_c = 20$  K [35]. Autorzy pracy [36] podają szereg dalszych pierwiastków i związków, które przechodzą w stan nadprzewodzący po zastosowaniu wysokich ciśnień.

Odkrycie nowych nadprzewodników charakteryzujących się wysokimi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$  przyczyniło się do rozpoczęcia poszukiwań mechanizmów odpowiedzialnych za łączenie się elektronów w pary. Na dzień dzisiejszy znane są już mechanizmy inne niż tylko fononowe łączenie się elektronów w pary. Jednym z nich, obecnie dobrze potwierdzonym mechanizmem łączenia elektronów w pary jest mechanizm oparty na fluktuacjach spinowych. W takich nadprzewodnikach elektrony z pasma przewodnictwa zachowują się w silnie skorelowany sposób. Wzajemne oddziaływania kulombowskie wpływają na ruch elektronów w taki sposób, że ich masa efektywna jest ponad stukrotnie większa od masy elektronu swobodnego. Poraz pierwszy mechanizm ten został odkryty przez Steglicha w związku  $CeCu_2Si_2$  [37], a następnie potwierdzony kilka lat później w związkach  $UBe_{13}$  [38] i  $UPt_3$  [39]. We wszystkich trzech przypadkach oddziaływaniami odpowiedzialnymi za powstawanie par elektronowych są elementarne wzbudzenia magnetyczne – *magnony*. Obecnie znanych jest już ponad 20 nadprzewodników, w których występują, tzw. ciężkie fermiony.

Odkrycie w połowie lat osiemdziesiątych XX w. nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego wydzieliło nową grupę nadprzewodników w tlenkach miedzi o strukturze perowskitu. W swojej formie podstawowej związki te są antyferromagnetycznymi izolatorami. Jednak za pomocą podstawień chemicznych lub innych manipulacji stechiometrycznych można do pasma przewodnictwa wprowadzać elektrony lub dziury. Stopniowe wprowadzanie elektronów lub dziur do tego typu materiałów, w pierwszym etapie, prowadzi do zaniku w nich porządku antyferromagnetycznego, w drugim etapie, prowadzi do pojawienia się fazy nadprzewodzącej. Okazuje się, że rodzaj użytej domieszki prowadzi do istnienia wyraźnej asymetrii między domieszkami typu dziurowego lub elektronowego [40]. Asymetria dotyczy zakresu domieszkowania, w którym występuje stan antyferromagnetyczny

i nadprzewodzący. Analiza nadprzewodników wysokotemperaturowych pokazuje, że domieszkowanie dziurami prowadzi do wyższych wartości temperatur krytycznych  $T_c$ , niż w przypadku domieszkowania elektronami. Dodatkowo zaobserwowano pojawienie się tzw. *pseudoszczeliny* powyżej temperatury  $T_c$  w próbkach słabo domieszkowanych dziurami, podczas gdy efektu tego nie obserwuje się w próbkach domieszkowanych elektronami.

Odkryte nadprzewodniki wysokotemperaturowe reprezentują grupę nadprzewodników o nie rozstrzygniętej jak dotąd kwestii mechanizmu odpowiedzialnego za wiązanie nośników ładunku w pary. Obecnie przypuszcza się, że tworzenie się par elektronów lub dziur zachodzi w przestrzeni rzeczywistej, a na pary składają się nośniki z sąsiednich węzłów sieci krystalicznej w quasi-dwuwymiarowych płaszczyznach utworzonych z atomów miedzi i tlenu. Ujawniono, że pary elektronów lub dziur nie mogą współistnieć w węzłach tej samej sieci z powodu silnego odpychania kulombowskiego. Dodatkowo stwierdzono jednoznacznie, że dla próbek słabo domieszkowanych dziurami przerwa energetyczna nie zanika w temperaturze krytycznej  $T_c$ , lecz obserwowana jest powyżej tej temperatury. Przerwa ta określona jako *pseudoszczelina* charakteryzuje się identyczną anizotropią jak szczelina fazy nadprzewodzącej. Stąd przypuszcza się o ich wspólnym pochodzeniu. Obecnie istnienie pseudoszczeliny interpretowane jest jako efekt prekursorowy parametru porządku lub jako nowy rodzaj uporządkowania współistniejącego albo konkurującego z fazą nadprzewodzącą. Teoria scenariusza prekursorowego została rozwinięta przez Andersona, który w celu jej wyjaśnienia zaproponował jednopasmowy model Hubbarda z silnym odpychaniem, według którego elektrony lub dziury o przeciwnych spinach nie mogą jednocześnie znajdować się w jednym węźle sieci krystalicznej [41].

Nowe podejście do teorii fenomenologicznej zaprezentowali Emery i Kivelson [42, 43]. Według nich, w mechanizmie tworzenia się pseudoszczeliny, ważną rolę odgrywają silne fluktuacje w quasi-dwuwymiarowych płaszczyznach  $CuO_2$ . Szczegółowe obliczenia dotyczące tego mechanizmu przeprowadzili autorzy pracy [44]. Przyjęta procedura obliczeniowa związana jest z naruszeniem symetrii cząstka – dziura, co w konsekwencji prowadzi do asymetrycznego widma wzbudzeń wokół energii Fermiego [45]. Przewidzieli oni, że sztywność fazowa jest zbyt mała, przez co nie zapewnia ona uporządkowania dalekiego zasięgu. Dodatkowo ujawnili, że w pobliżu stanu antyferromagnetycznego w niektórych perowskitach obserwuje się quasi-jednowymiarowe struktury uporządkowane magnetycznie i obszary w których gromadzi się ładunek [46, 47]. Do dziś jednak nie ma pewności, czy zaproponowane podejście jest uniwersalne dla wszystkich nadprzewodników wysokotemperaturowych.

Obecnie istnieje kilka bardziej ogólnych sformułowań wyjaśniających pochodzenie pseudoszczeliny jako skutku kwantowych fluktuacji parametru porządku w układzie z lokalnym parowaniem. Jedno z nich rozpatruje model bozonowo – fermionowy [48, 49], opisujący lokalne pary (bozony o twardym rdzeniu) współistniejące i współdziałające z fermionami (elektronami lub dziurami). W wyniku rekombinacji bozonów w pary fermionów i na odwrót, dochodzi do redukcji stanów jednocząsteczkowych w pewnym zakresie energii wokół  $E_F$  [50 – 52].

Nowe podejście, wynikające z obserwowanych anomalii w stanie normalnym powyżej temperatury  $T_c$  przyczyniło się do przypuszczeń o istnieniu kwantowego punktu krytycznego, odpowiedzialnego za pojawienie się pseudoszczeliny. Tego typu podejście zaproponowali Kopeć [53, 54], Varma [55], Balents [56, 57] oraz McElroy [58].

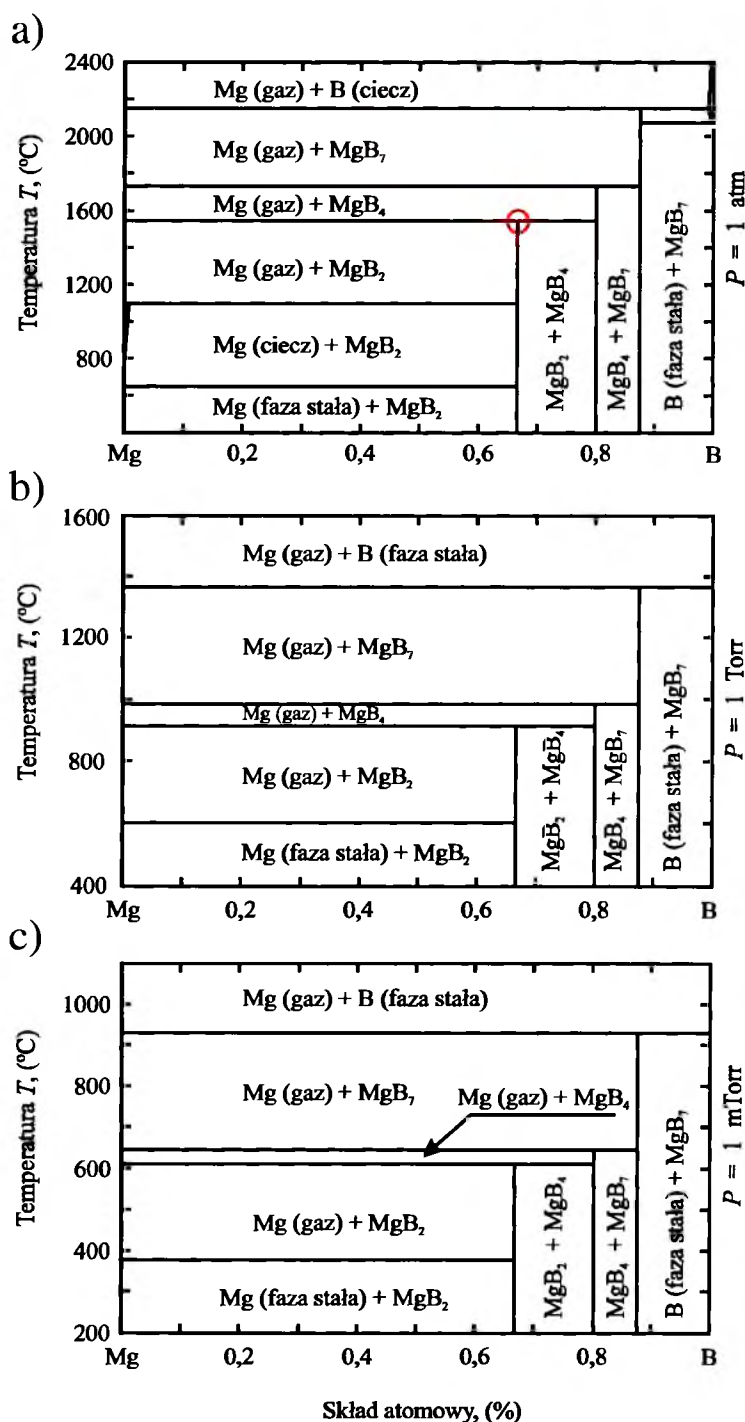
Do 2001 roku znane były dwie grupy materiałów nadprzewodzących, tj. nadprzewodniki „klasyczne” (głównie metale) oraz wysokotemperaturowe nadprzewodniki ceramiczne. W 2001 roku odkryto, że istnieje materiał którego fizyczne właściwości zaprzeczają powszechnie znanym teoriom nadprzewodnictwa, ale mimo to ujawniają one nadprzewodnictwo zgodnie z przewidywaniami teorii BCS. Takim właśnie nadprzewodnikiem jest dwuborek magnezu ( $MgB_2$ ) [1]. Jego wyjątkowo wysoka temperatura przejścia w stan nadprzewodnictwa  $T_c$  oraz wyjątkowo wysokie wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  czynią z niego materiał o dużych możliwościach aplikacyjnych.

## **2. Charakterystyka $MgB_2$**

### **2.1. Równowagi fazowe w układzie Mg – B**

Pierwsze informacje dotyczące istnienia związków magnezu z borem zostały podane przez Phipson [59] i Geuther [60]. Autor pracy [59] badał „zielonkawo – czarną masę” otrzymaną za pomocą oddziaływania kwasu borowego na magnez. Produktem reakcji była faza  $Mg_3B_2$ , która przez długi okres czasu uważana była za główny produkt reakcji magnezu z borem [60 – 64]. Jednak dalsze badania produktów hydrolizy boru z magnezem prowadzone przez Travers i Ray [63] pokazały, że oprócz fazy  $Mg_3B_2$  istnieje również faza  $Mg_2B_4$ . Ostatecznie dopiero w 1953 roku, niezależnie od siebie, Russell i Hirst [65] oraz Jones i Marsh [66] poinformowali, że faza  $Mg_3B_2$  nie istnieje, a produktem reakcji amorficznego B z Mg w atmosferze wodoru bądź helu jest faza  $MgB_2$ . Istnienie fazy  $MgB_2$  potwierdzone

zostało badaniami rentgenowskimi przy czym, autorzy pracy [65] poinformowali, że w układzie Mg – B znajduje się jeszcze kilka innych faz, w tym faza  $\text{MgB}_4$  oraz faza  $\text{MgB}_7$  [67]. W oparciu o obliczenia termodynamiczne opracowano diagramy równowag fazowych w układzie Mg – B [68] dla ciśnień równych: 1 atm, 1 Torr, 1 mTorr (Rys. 8).



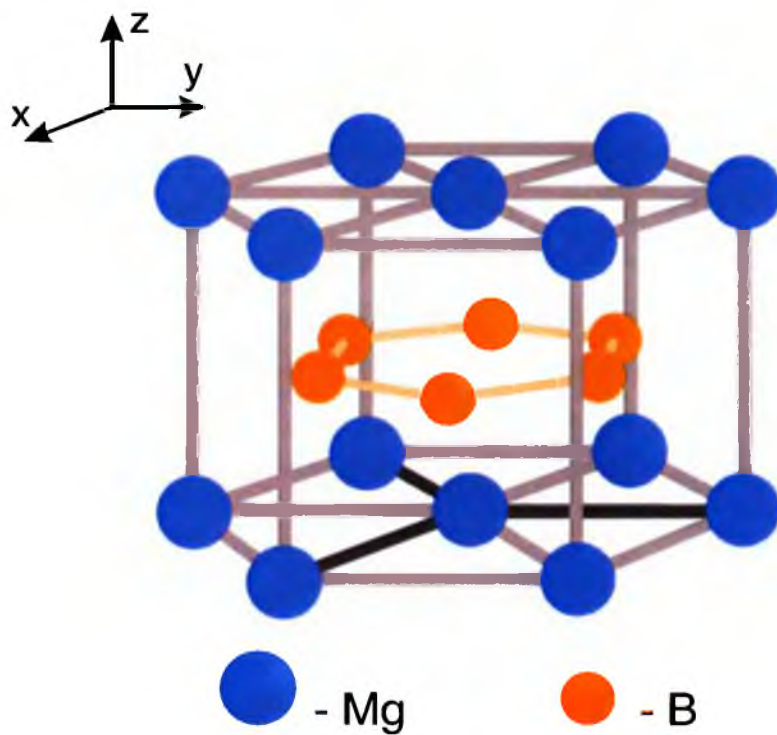
Rys. 8. Diagram równowag fazowych w układzie Mg – B przy ciśnieniu: a) 1 atm., b) 1 Torr, c) 1 mTorr, wg [68].

Na Rys. 8a pokazano, że dla stosunku atomowego Mg:B większego niż 1:2, poniżej temperatury 1545°C, faza MgB<sub>2</sub> współistnieje z Mg w stanie stałym, ciekłym i gazowym. Z kolei powyżej temperatury 1545°C faza MgB<sub>2</sub> rozpada się na fazę MgB<sub>4</sub> oraz Mg w stanie gazowym. Dla atomowego składu zawartego w przedziale  $1:4 < \text{Mg:B} < 1:2$  i temperatury poniżej 1545°C faza MgB<sub>2</sub> współistnieje z fazą MgB<sub>4</sub>. Jak widać na Rys. 8b i 8c obniżenie ciśnienia redukuje temperaturę, w której tworzy się MgB<sub>2</sub> oraz prowadzi do całkowitego zaniku fazy ciekłej Mg. W wyniku tego, dla atomowego składu Mg:B większego niż 1:2, poniżej temperatury  $T = 912^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu  $p = 1 \text{ Torr}$  oraz poniżej temperatury  $T = 603^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu  $p = 1 \text{ mTorr}$  faza MgB<sub>2</sub> współistnieje z Mg tylko w stanie stałym i gazowym. Z kolei dla atomowego składu  $1:4 < \text{Mg:B} < 1:2$  poniżej temperatury  $T = 912^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu  $p = 1 \text{ Torr}$  oraz poniżej temperatury  $T = 603^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu  $p = 1 \text{ mTorr}$  faza MgB<sub>2</sub> współistnieje z fazą MgB<sub>4</sub>.

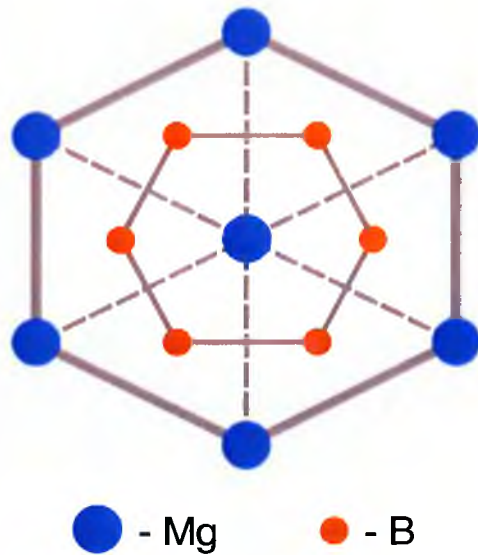
Przeprowadzone badania pokazały, że MgB<sub>2</sub> jest związkiem niekongruentnie topiącym się, który powstaje w wyniku reakcji perytektycznej. Wśród znanych borków magnezu jest on najbardziej niestabilnym związkiem. Powyżej temperatury 1545°C w wyniku niekongruentnego topnienia się MgB<sub>2</sub> ulega rozkładowi na fazę MgB<sub>4</sub> + Mg (w stanie gazowym).

## **2.2. Właściwości krystalograficzne MgB<sub>2</sub>**

MgB<sub>2</sub> jest związkiem międzymetalicznym o prostej komórce heksagonalnej (Rys. 9, 10). Krystalizuje on w strukturze krystalicznej typu AlB<sub>2</sub>, grupa przestrzenna P6/mmm [1, 69]. W komórce elementarnej MgB<sub>2</sub> znajdują się dwa atomy boru i jeden atom magnezu, które zajmują następujące pozycje, atom Mg: 0 0 0 oraz atom B:  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$  (Rys. 9). Jak podano w pracy [1] w temperaturze pokojowej MgB<sub>2</sub> charakteryzują następujące parametry sieciowe:  $a_0 = b_0 = 0,3086 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0,3524 \text{ nm}$ , a stosunek  $c/a$  wynosi 1,142. Przeprowadzone obliczenia dotyczące wyznaczenia odległości między najbliższymi sąsiadującymi atomami w tym związku wykazały, iż odległość, wzdłuż osi  $c$ , między parą atomów Mg – B wynosi: 0,2501 nm. Z kolei odległość między parą atomów Mg – Mg wynosi 0,3082 i 0,3515 nm, a parą B – B wynosi 0,1780 i 0,3515 nm odpowiednio dla odległości atomów w warstwie magnezu i boru oraz odległości atomów wzdłuż osi  $c$  [70].



Rys. 9. Charakterystyczne rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej  $MgB_2$ .



Rys. 10. Projekcja płaszczyzn atomowych Mg i B prostopadłych do osi krystalograficznej  $c$ , płaszczyzna (0001).

### 3. Właściwości nadprzewodzące $\text{MgB}_2$

Wraz z opanowaniem metod otrzymywania skonsolidowanego  $\text{MgB}_2$  podjęto szereg prac badawczych mających na celu ustalenie mechanizmu odpowiedzialnego za wiązanie nośników ładunku w pary w tym związku. W kolejnym kroku podjęto próby wyjaśnienia jego podstawowych właściwości nadprzewodzących, w tym pochodzenie wyjątkowo wysokiej temperatury krytycznej  $T_c$ . W pierwszym etapie podjęto starania wyjaśnienia właściwości nadprzewodzącego  $\text{MgB}_2$  na gruncie teorii BCS. Teoria ta przewiduje m. in., iż temperatura krytyczna  $T_c$  nadprzewodnika zależy od trzech parametrów materiału tj.:

- liczby elektronów w stanie nadprzewodzącym,
- charakterystycznej częstości drgań sieci krystalicznej powodującej wiązanie elektronów w pary Coopera,
- wielkości sprzężenia pomiędzy odkształceniami sieci i elektronami.

Już pierwsze badania nad  $\text{MgB}_2$  pokazały, iż nie wszystkie jego właściwości można opisać w ramach teorii BCS. Obecnie wiadomo jednak, że  $\text{MgB}_2$  jest nadprzewodnikiem w którym mechanizmem odpowiedzialnym za powstawanie par elektronowych jest sprzężenie typu elektron – fonon [71]. Mechanizm ten przewidziany i opisany został w ramach teorii BCS. A więc przypuszcza się, na podstawie obliczeń struktury elektronowej [72 – 74], że  $\text{MgB}_2$  swoją wysoką temperaturę krytyczną  $T_c$  zawdzięcza silnemu sprzężeniu pomiędzy odkształceniami sieci krystalicznej, a elektronami, czyli dzięki trzeciej właściwości. Kolejnym krokiem w rozwoju badań nad  $\text{MgB}_2$  było odkrycie, iż wartość temperatury krytycznej  $T_c$   $\text{MgB}_2$  wyraźnie zależy od zastosowanego izotopu boru [75, 76]. Hinks [76] pokazał, że temperatura krytyczna  $T_c$  może zmieniać się od wartości  $T_c$  równej 39,06(2) K dla  $\text{MgB}_2$  otrzymanego z boru o masie atomowej 10,9952 ( $^{11}\text{B}$ ) do wartości  $T_c$  równej 40,21(2) K dla  $\text{MgB}_2$  otrzymanego z boru o masie atomowej 10,0051 ( $^{10}\text{B}$ ).

Podobne rezultaty otrzymał Bud'ko [75]. Na podstawie pomiarów namagnesowania  $M(T)$  oraz molowego ciepła właściwego  $C_p$  stwierdził on, że możliwy jest wzrost wartości temperatury krytycznej  $T_c$  o 1,0 K dla  $\text{MgB}_2$  otrzymanego z boru  $^{10}\text{B}$ .

W tym czasie podjęto udane próby wyznaczenia wartości cząstkowego współczynnika izotopowego  $\alpha_B$  dla boru jak i  $\alpha_{\text{Mg}}$  dla magnezu w związku  $\text{MgB}_2$ . Na podstawie pomiaru temperatury krytycznej  $T_c$  ustalono, że wartość współczynnika izotopowego boru  $\alpha_B$  wynosi  $0,26 \pm 0,03$  [75]. Natomiast współczynnik izotopowy boru  $\alpha_B$  dla  $\text{MgB}_2$  otrzymanego z różnych izotopów boru i magnezu, przyjmuje wartości od 0,29(1) do 0,3(1) [76]. Otrzymane

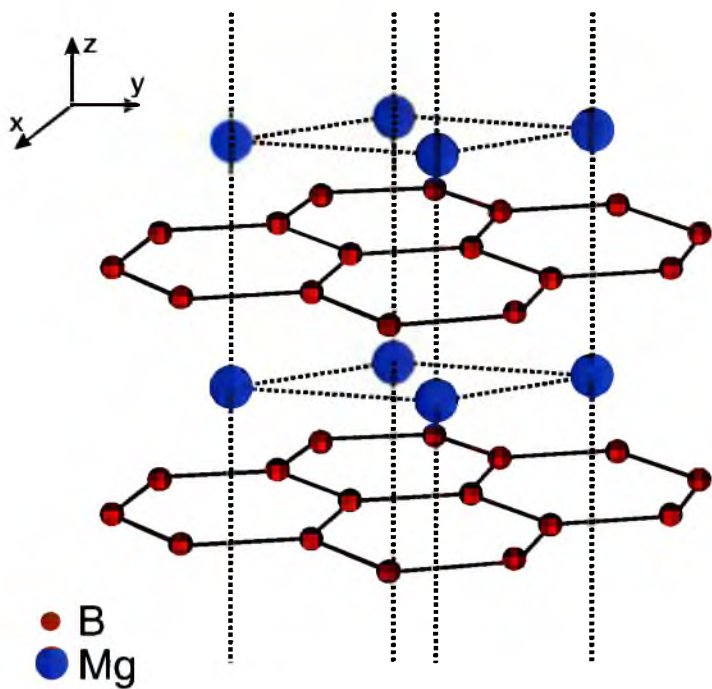
wartości współczynnika  $\alpha_B$  są porównywalne z wartościami otrzymanymi dla nadprzewodników opartych na bazie węgla i boru tj.:  $YPd_5B_3C_{0,3}$  [77]. Otrzymana wartość współczynnika izotopowego  $\alpha$  jest dużo wyższa w odniesieniu do wartości otrzymanych dla typowych nadprzewodników opisywanych w ramach teorii BCS. Wyższa wartość współczynnika  $\alpha$  może mieć związek ze złożonym charakterem właściwości  $MgB_2$ . Teoretyczne oszacowanie współczynnika izotopowego boru  $\alpha_B$  jak i magnezu  $\alpha_{Mg}$  z wykorzystaniem modelu Borna – Kàrmàna ujawniły następujące wartości: 0,42 i 0,08 oraz 0,28 i 0,22 odpowiednio dla  $\alpha_B$  i  $\alpha_{Mg}$  [70]. Pomimo tak wysokich wartości izotopowych współczynników  $\alpha_B$  i  $\alpha_{Mg}$ , całkowita wartość izotopowego współczynnika  $\alpha$  związku  $MgB_2$  pozostaje równa 0,5. Niższą wartość izotopowego współczynnika  $\alpha$  dla  $MgB_2$  równą 0,35 uzyskano stosując w tym celu anizotropowe równanie Eliashberga [78] z anharmoniczną częstością fononową. W tym przypadku współczynniki  $\alpha_B$  oraz  $\alpha_{Mg}$  wynosiły odpowiednio 0,32 oraz 0,03.

Celem wyjaśnienia właściwości fizyko – chemicznych nadprzewodzącego  $MgB_2$  zastosowano różne techniki pomiarowe. Szczegółowe badania prowadzono wykorzystując w tym celu metody spektroskopii i mikroskopii tunelowej [79 – 84], kontaktowej [71, 85 – 87], romanowskiej [88, 89], fotoemisji wysokorozdzielczej (HRPS) [90, 91], analizy pojemności cieplnej [92] ciepła właściwego [93 – 96] oraz transmisji z dalekiej podczerwieni (FIRT) [97, 98]. Zastosowane metody umożliwiły poznanie struktury pasmowej  $MgB_2$  oraz ujawniły istnienie w tym związku dwóch przerw energetycznych  $\Delta_\sigma$  oraz  $\Delta_\pi$ .

### **3.1. Struktura pasmowa**

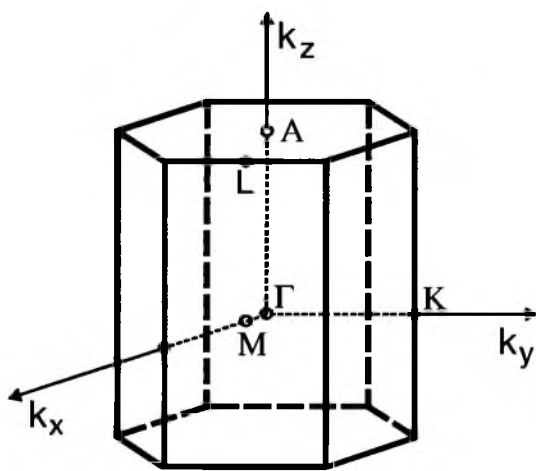
Struktura krystaliczna  $MgB_2$  ma typowo warstwową budowę o sekwencji typu  $ABABAB...$ . Zbudowana jest z naprzemiennie ułożonych warstw atomów magnezu i boru. Atomy boru tworzą warstwy o strukturze heksagonalnej, kształtem przypominające plaster miodu. Warstwy te rozdzielone są ciasno upakowanymi warstwami magnezu usytuowanymi w połowie odległości pomiędzy warstwami boru z magnezem zajmującym centrum heksagonalnej warstwy boru (Rys. 11).



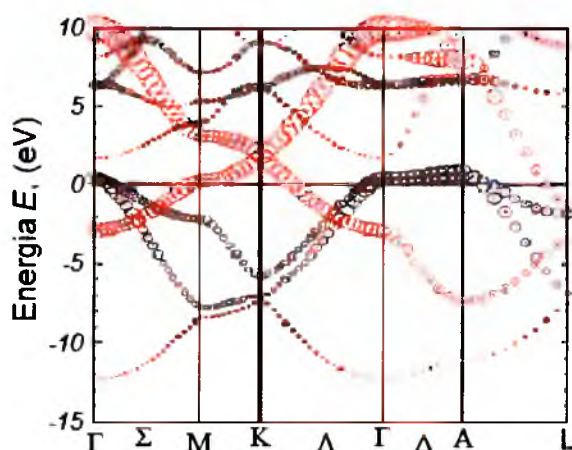


Rys. 11. Schemat budowy warstwowej  $MgB_2$ .

Na Rys. 12 przedstawiono I strefę Brillouina dla układu heksagonalnego z zaznaczonymi punktami symetrii. Punktami o wysokiej symetrii są: punkt  $\Gamma$ , leżący w środku strefy Brillouina, czyli w punkcie  $k = 0$  oraz punkty  $A$ ,  $K$ ,  $L$  i  $M$ . W celu zobrazowania struktury pasmowej strefę Brillouina przedstawia się w funkcji energii  $E$  dla wybranych kierunków wektora falowego  $k$  (Rys. 13).



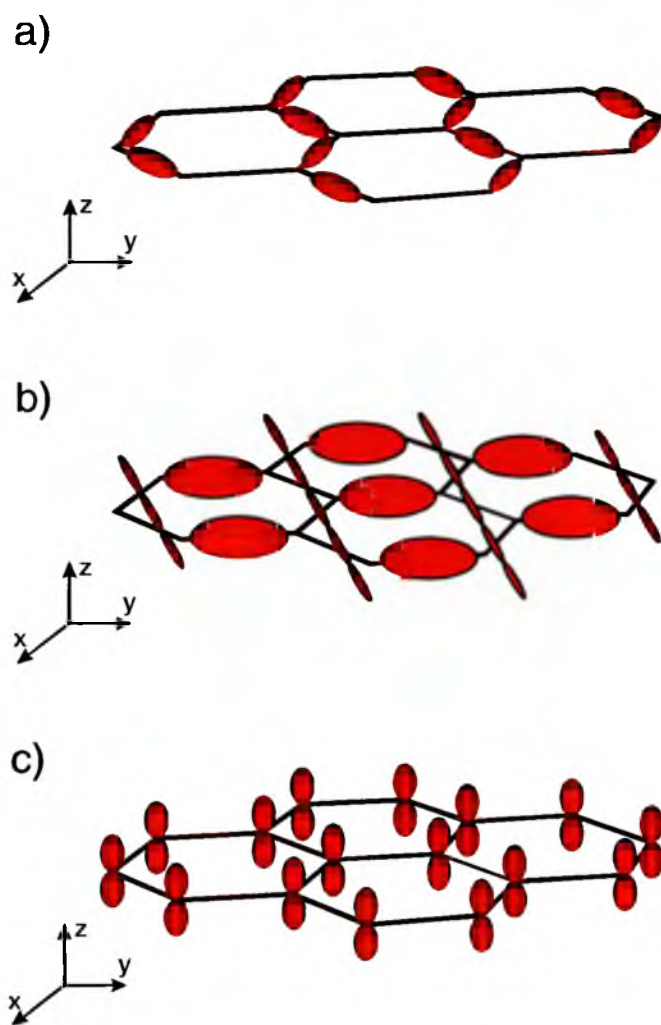
Rys. 12. Strefa Brillouina dla układu heksagonalnego z zaznaczonymi punktami symetrii.



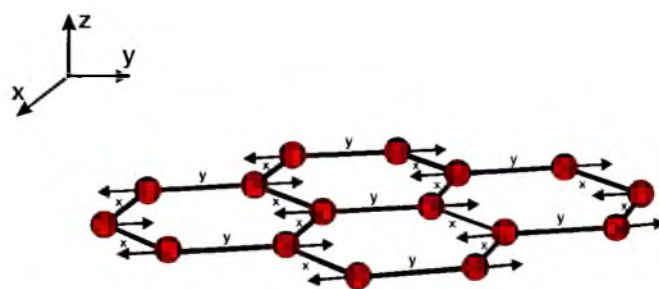
Rys. 13. Struktura pasmowa MgB<sub>2</sub> utworzona z orbitali  $p$  atomów boru. Promienie czerwonych (czarnych) kółek obrazują orbitale  $p_z$  ( $p_{x,y}$ ) [73].

Jak pokazały badania struktury pasmowej MgB<sub>2</sub>, stany elektronowe na poziomie Fermiego  $E_F$ , zdeterminowane są przez orbitale wiążące  $\sigma$  i  $\pi$  boru, zwane także pasmami  $\sigma$  i  $\pi$ . Na Rys. 14 pokazano orbitale wiążące  $\sigma$  i  $\pi$ . Stany wiążące  $\sigma$  na poziomie Fermiego  $E_F$  pochodzą z orbitali boru  $p_{x,y}$  (Rys. 14a, b), z kolei stany wiążące  $\pi$  na poziomie Fermiego  $E_F$  pochodzą z orbitali boru  $p_z$  (Rys. 14c). Jak pokazano w pracach [72, 73] orbitale atomowe magnezu nie biorą udziału w tworzeniu się pasm  $\sigma$  i  $\pi$  w MgB<sub>2</sub>.

Rozkład ładunku w stanach wiążących  $\sigma$  nie jest symetryczny w odniesieniu do pozycji atomów boru w tych warstwach i sprzężenie tych stanów wiążących jest bardzo silne w porównaniu ze sprzężeniem stanów wiążących  $\pi$ . Model wibracyjny silnego sprzężenia stanów wiążących  $\sigma$  atomów boru na poziomie Fermiego pokazano na Rys. 15. Przesunięcie atomów boru w kierunku wskazanym przez strzałki, powoduje skrócenie wiązania zaznaczonego jako  $x$ , stając się tym samym oddziaływaniem przyciągającym dla elektronów, podczas gdy wydłużenie wiązania zaznaczonego jako  $y$  staje się oddziaływaniem odpychającym dla elektronów. Występowanie silnego oddziaływania stanów wiążących  $\sigma$  w modelu wibracyjnym związane jest głównie z występowaniem tych stanów zarówno w wiązaniu przyciągania lub odpychania. W modelu tym stany wiążące  $\pi$  oddziałują słabo [99, 100].



Rys. 14. a, b) Stany wiążące  $\sigma$  na poziomie Fermiego pochodzące z orbitalu boru  $p_{xy}$ ,  
c) stany wiążące  $\pi$  na poziomie Fermiego pochodzące z orbitalu boru  $p_z$ , wg [100].



Rys. 15. Model wibracyjny atomów boru silnie sprzężonych elektronowych stanów wiążących  $\sigma$  na poziomie Fermiego, wg [100].

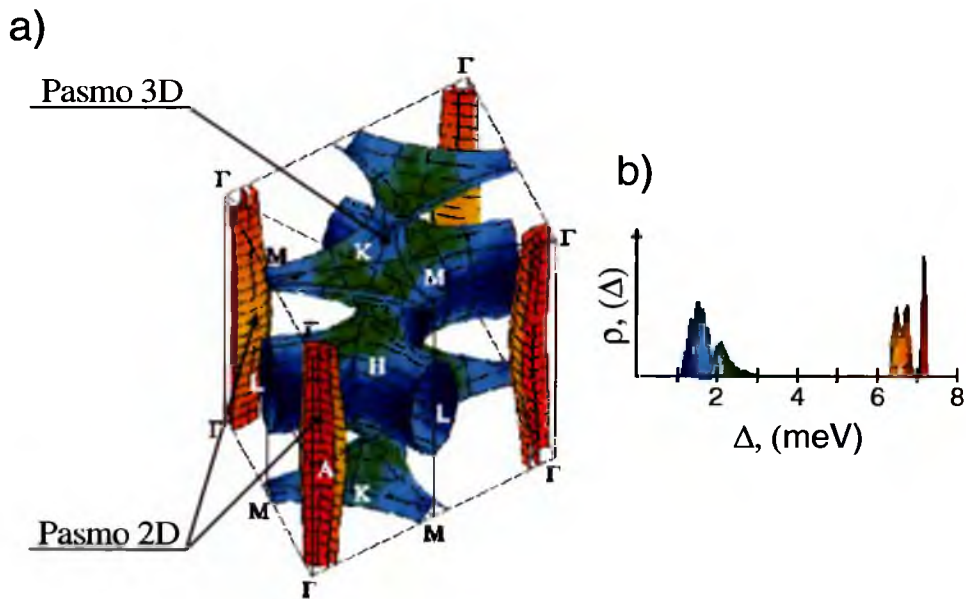
### **3.2. Przerwy energetyczne**

Pierwsze pomiary dotyczące określenia wartości przerwy energetycznej  $\Delta$  w MgB<sub>2</sub> wykazały, iż nadprzewodnik ten charakteryzuje jedna przerwa energetyczna  $\Delta$  o wartości od 2,6 do 7 meV. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że wartość jej zależy od temperatury  $T$  (0 K – 15 K), w której prowadzony jest pomiar [71, 79, 81, 84, 86, 89, 90, 92, 97]. Odmienne wyniki, na temat wartości przerwy  $\Delta$ , ujawniły kolejne eksperymenty [85, 87, 88, 91, 93, 99] oraz teoretyczne rozważania przeprowadzone przez Choi i in. [100]. Potwierdziły one oszacowania Liu [101], iż MgB<sub>2</sub> ujawnia dwie przerwy energetyczne  $\Delta$  usytuowane powyżej i poniżej powierzchni Fermiego (FS) [102].

Powierzchnia Fermiego MgB<sub>2</sub> zawiera cztery warstwy tj.: dwie otwarte, cylindryczne warstwy (Rys. 16a kolor czerwony i pomarańczowy) usytuowane dookoła czterech pionowych linii  $\Gamma - \Gamma$  (naroża sześcianu) pochodzące z dwuwymiarowego (2D) pasma  $\sigma$  oraz dwie warstwy o kształcie połączonych tuneli (Rys. 16a kolor niebieskozielony) znajdujące się dookoła linii  $K - M$  i  $H - L$  (część środkowa sześcianu) pochodzące z trójwymiarowego (3D) pasma  $\pi$ . Odmienny charakter tych warstw powoduje, że każda z nich daje osobny wkład, na powierzchni Fermiego, do dwóch różnych przerw energetycznych,  $\Delta_\sigma$  i  $\Delta_\pi$ , o odmiennych wartościach (Rys. 16b).

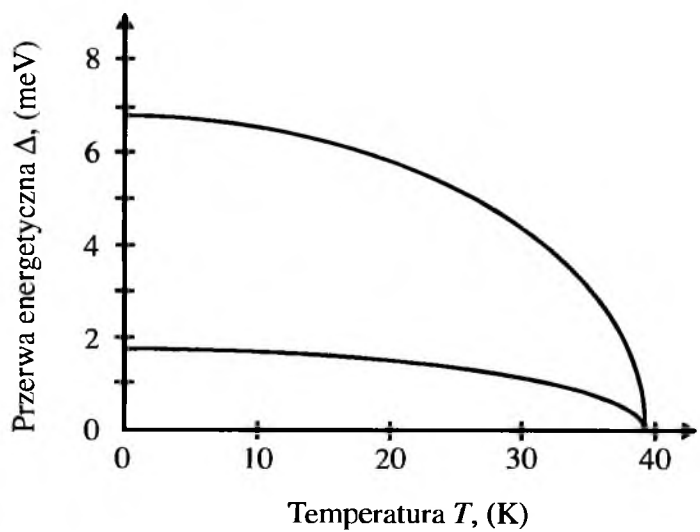
Pierwszą nadprzewodzącą przerwę energetyczną tworzą dwie warstwy  $\sigma$ , wąska i szeroka. Wąska cylindryczna warstwa  $\sigma$  przyjmuje wartości w przybliżeniu równe  $\sim 7.2$  meV, a wielkość odchylenia jest mniejsza niż 0.1 meV (Rys. 16b kolor czerwony). Z kolei szeroka cylindryczna warstwa  $\sigma$  posiada przerwę energetyczną o wartościach od 6.4 do 6.8 meV (Rys. 16b kolor pomarańczowy) i posiada maksimum blisko  $\Gamma$ , a minimum w pobliżu  $A$ .

Druga nadprzewodząca przerwa energetyczna pochodzi od warstwy  $\pi$  i osiąga wartość od 1.2 do 3.7 meV (Rys. 16b kolor niebieskozielony) [100].



Rys. 16. Powierzchnia Fermiego  $MgB_2$ : a) obraz rozmieszczenia pasm boru tj.: dwie otwarte, cylindryczne warstwy pochodzące z dwuwymiarowego (2D) pasma  $\sigma$  oraz dwie o kształcie połączonych tuneli pochodzące z trójwymiarowego (3D) pasma  $\pi$ , b) wartości wyznaczonych przerw energetycznych, wg [100].

Jak się okazuje wartości przerw energetycznych  $\Delta_\sigma$  i  $\Delta_\pi$  w  $MgB_2$  wykazują zależność od temperatury, dlatego oszacowanie ich wartości prowadzi się w temperaturach poniżej temperatury przejścia  $T_c$ . Na tej podstawie stwierdzono, że energia przerwy stanów wiążących  $\sigma$  oraz energia przerwy stanów wiążących  $\pi$  wykazują różną zależność od temperatury (Rys. 17).



Rys. 17. Wykres zależności uśrednionych wartości przerw energetycznych  $\Delta$  od temperatury  $T$ , wg [100].

Porównując małą przerwę energetyczną pochodzącą od stanów wiążących  $\sigma$  i dużą przerwę energetyczną pochodzącą od stanów wiążących  $\pi$  widać, że ta pierwsza zmienia się dużo wolniej w niskich temperaturach ale szybciej w pobliżu temperatury przejścia od tej drugiej. Jednak mimo dużych różnic w wartościach obu przerw w niskich temperaturach, ich zanik następuje w tej samej temperaturze przejścia.

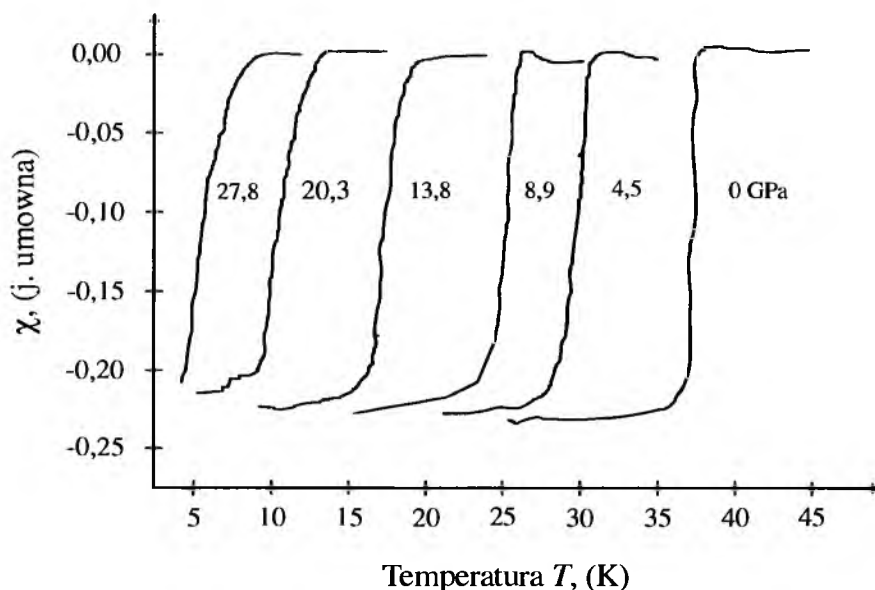
Nadprzewodzące przerwy energetyczne określają gęstość stanów kwazicząstek. Energia kwazicząstki jest energią wzbudzenia układu gdy elektron jest dodany bądź usunięty do stanu wiążącego  $\pi$  lub  $\sigma$ . W nadprzewodnikach energia kwazicząstki jest równa bądź większa od nadprzewodzącej przerwy energetycznej  $\Delta$ . Tylko stany wiążące  $\pi$  kwazicząstek są dozwolone dla energii pomiędzy minimum nadprzewodzącej przerwy energetycznej stanów wiążących  $\pi$ , a stanami wiążącymi  $\sigma$ . Dla energii powyżej minimum nadprzewodzącej przerwy energetycznej stanów wiążących  $\sigma$ , kwazicząstki mogą zostać wzbudzone do jednego z dwóch stanów wiążących tj.:  $\sigma$  bądź  $\pi$ .

### **3.3. Temperatury krytyczne**

Zanik oporu elektrycznego  $R$  w pewnej, charakterystycznej dla danego materiału temperaturze, zwanej temperaturą krytyczną  $T_c$ , charakteryzuje materiał będący nadprzewodnikiem. Im wyższa temperatura  $T_c$  nadprzewodnika, tym mniejszy koszt oraz większa możliwość jego praktycznego zastosowania.

Poraz pierwszy temperatura krytyczna  $T_c$  MgB<sub>2</sub> wyznaczona została przez zespół Prof. Akimitsu [1] na podstawie pomiarów oporności  $\rho$  w funkcji temperatury  $T$ . Przeprowadzone pomiary pokazały, iż lity MgB<sub>2</sub>, otrzymany poprzez sprasowanie mieszaniny proszków Mg i B przy temperaturze 700°C i ciśnieniu 196 MPa, charakteryzuje się wysoką temperaturą krytyczną  $T_c$  równą 39,0 K. Obecnie, techniki wykorzystujące wysokie ciśnienia jak i wysokie temperatury spiekania [103, 104] są szeroko stosowane w procesie otrzymywania litego MgB<sub>2</sub>. Okazuje się, że otrzymanie litego MgB<sub>2</sub> charakteryzującego się wysoką wartością temperatury krytycznej  $T_c$ , silnie zależy od doboru ciśnienia oraz temperatury spiekania [2, 105, 106]. W pracy [2] pokazano, że spiekanie przy temperaturze  $T = 1400^\circ\text{C}$  daje możliwość otrzymania litego MgB<sub>2</sub> charakteryzującego się temperaturą  $T_c$  rzędu 40,0 K. Jednak dalsze podwyższanie temperatury spiekania bądź jej obniżenie prowadzi do spadku wartości temperatury  $T_c$  [104]. Podobnie, jak w przypadku zastosowania zbyt wysokiej temperatury spiekania  $T$ , spadek wartości temperatury  $T_c$  w litym MgB<sub>2</sub> obserwuje się wraz ze wzrostem ciśnień w komorze wzrostowej. Jak podali Tissen i in. [106] zastosowanie ciśnień

rzędu kilku GPa, prowadzi do spadku wartości temperatury  $T_c$  z wartości  $\sim 37,5$  K do wartości  $\sim 5,0$  K (Rys. 18).



Rys. 18. Wykres zależności AC podatności magnetycznej  $\chi$  dla litego MgB<sub>2</sub> w funkcji temperatury  $T$ , wg [106].

Na uwagę zasługuje jednak fakt, iż optymalizacja obu parametrów, tj.: temperatury i ciśnienia, pozwala otrzymać MgB<sub>2</sub> charakteryzujący się wysoką wartością temperatury krytycznej  $T_c$  równą 40,4 K [103]. W niezwykle silny sposób na wartość temperatury krytycznej  $T_c$  litego MgB<sub>2</sub> wpływa także czas spiekania. Liczne eksperymenty prowadzone nad otrzymywaniem MgB<sub>2</sub> potwierdziły, że odpowiedni dobór czasu i temperatury spiekania pozwala otrzymać wolną od obcych faz, fazę MgB<sub>2</sub> charakteryzującą się temperaturą krytyczną  $T_c$  równą 38,2 K [107]. Znaczący wpływ na wartość temperatury  $T_c$  ma również rodzaj oraz sposób przygotowania materiału wyjściowego. Autorzy pracy [108] stwierdzili, że użycie krystalicznego boru do produkcji litego MgB<sub>2</sub> pozwala otrzymać wyższe wartości temperatury  $T_c = 38,8$  K w odniesieniu do litego MgB<sub>2</sub> otrzymanego z boru w postaci amorficznej. W tym przypadku wartość  $T_c$  wynosiła tylko 37,9 K. Odmienne rezultaty otrzymali Zhou i in. [109]. W ich przypadku wyższe wartości  $T_c$  uzyskano dla MgB<sub>2</sub> otrzymanego z amorficznego boru. Ważny jest również fakt, że lity MgB<sub>2</sub> otrzymany z materiału wyjściowego (proszek MgB<sub>2</sub> bądź mieszanina proszków Mg + B) po procesie mielenia ujawnia niższą wartość temperatury  $T_c$  w odniesieniu do litego MgB<sub>2</sub> otrzymanego z materiału wyjściowego bez zastosowanego mielenia. Przeprowadzone pomiary wykazały, że

im stosowany był dłuższy czas mielenia tym niższą wartością temperatury krytycznej  $T_c$  charakteryzował się lity  $MgB_2$  [110]. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury można powiedzieć, że otrzymanie litego  $MgB_2$  charakteryzującego się wysoką wartością temperatury krytycznej  $T_c$  możliwe jest dopiero w momencie odpowiedniego przygotowania materiału wyjściowego oraz poprzez optymalizację parametrów spiekania, tj.: ciśnienia, temperatury i czasu. Tak więc, w przypadku litego polikrystalicznego  $MgB_2$ , wartości temperatur krytycznych  $T_c$  zawierają się w przedziale od 33,9 do 40,4 K [103, 110].

Zbliżone wartości temperatur krytycznych  $T_c$  do tych otrzymanych dla polikrystalicznego  $MgB_2$  w postaci litej uzyskano w monokryształach  $MgB_2$ . Analiza temperatury krytycznej  $T_c$  monokryształów  $MgB_2$  otrzymanych z wykorzystaniem Mg jako wysokotemperaturowego roztworu – roztopu wykazała, iż wartość  $T_c$  wynosi 37,0 K [111]. Wyższe wartości  $T_c$  równe odpowiednio 39,2 K i 39,0 K uzyskano dla monokryształów otrzymanych z wysokotemperaturowych roztworów – roztopów z wykorzystaniem Cu [112] jako wysokotemperaturowego rozpuszczalnika oraz sodu [113] jako katalizatora.

Możliwość otrzymania wysokich wartości temperatur  $T_c \sim 38,5$  K potwierdzili autorzy pracy [114, 115]. W ich przypadku monokryształy  $MgB_2$  otrzymane zostały techniką wysokich ciśnień. Analiza procesu otrzymywania monokryształów  $MgB_2$  techniką wysokociśnieniową ujawniła, iż szybkie chłodzenie układu wzrostowego po procesie monokryształizacji prowadzi do spadku wartości  $T_c$  w tych monokryształach o 1,0 K [116]. Dlatego, na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, korzystniejsze wydaje się stosowanie wolnego chłodzenia układu z maksymalnej temperatury w której prowadzona jest monokryształizacja  $MgB_2$  do temperatury pokojowej. Jak do tej pory, uzyskane wartości temperatur  $T_c$ , dla tak otrzymanych monokryształów  $MgB_2$  mieszczą się w przedziale 37,0 – 39,2 K.

Otrzymanie wysokich temperatur krytycznych  $T_c$  ma duże znaczenie w przypadku produkcji taśm i drutów  $MgB_2$ . Jako, że technika *PIT* ich wytwarzania jest procesem złożonym, uzyskanie wysokich wartości temperatur krytycznych  $T_c$  w tego typu próbkach, wymaga szczególnej uwagi na każdym etapie ich technologii. I tak, na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że temperatury krytyczne  $T_c$  taśm i drutów  $MgB_2$  mogą zawierać się w przedziale 25,0 – 39,0 K [117 – 123]. Ustalono, że temperatura krytyczna  $T_c$  rośnie przy wzroście temperatury spiekania [121, 122]. Spiekanie w przedziale temperaturowym 950 – 1000°C pozwala otrzymać taśmy i druty  $MgB_2$  charakteryzujące się najwyższymi wartościami  $T_c$  [121, 122]. Przy wyższych temperaturach spiekania drutów  $MgB_2$ , wartość temperatury krytycznej  $T_c$  maleje [121]. Efekt optymalizacji temperatury  $T_c$  możliwy jest również przez zastosowanie dwóch, kolejno następujących po sobie procesów



spiekania [119] oraz przez odpowiednie wydłużenie czasu spiekania [122]. Należy zaznaczyć, że najniższe wartości  $T_c = 25,0$  K [117] posiadały druty  $\text{MgB}_2$  otrzymane z pominięciem obróbki cieplnej. W procesie otrzymywania taśm i drutów  $\text{MgB}_2$  charakteryzujących się wysokimi wartościami  $T_c$  duże znaczenie ma zarówno zawartość Mg w przygotowywaniu materiału wsadowego jak i wybór materiału metalowych rurek w których otrzymywane są taśmy i druty  $\text{MgB}_2$  [117, 124]. Feng i in. [124] pokazali, iż użycie metalowych rurek z Cu do otrzymywania taśm i drutów  $\text{MgB}_2$  prowadzi do obniżenia ich temperatury krytycznej  $T_c$ . W tym przypadku wartość  $T_c$  uległa obniżeniu z wartości  $T_c = 38,4$  K dla drutów Cu/Ta $\text{MgB}_2$  do wartości  $T_c = 37,6$  K dla drutów Cu/ $\text{MgB}_2$ . Należy przyjąć, że za spadek wartości  $T_c$  odpowiadają pojawiające się obce fazy w skonsolidowanym  $\text{MgB}_2$ .

Podobnie jak w przypadku taśm i drutów  $\text{MgB}_2$ , wysokość temperatury krytycznej  $T_c$  cienkich warstw  $\text{MgB}_2$  w dużym stopniu zależy od sposobu ich otrzymywania. Wybór techniki oraz szczegółowa analiza całego procesu reakcji, kinetyki dyfuzji jak i roli tworzących się faz pośrednich [125] umożliwia otrzymanie cienkich warstw  $\text{MgB}_2$  charakteryzujących się wysokimi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$ . Dwuetapowy proces produkcji z wysokotemperaturowym wygrzewaniem *ex situ* [125, 126] pozwala otrzymać cienkie warstwy  $\text{MgB}_2$  o wysokich wartościach temperatur krytycznych  $T_c = 39,0$  K. Dużo niższe wartości  $T_c$  ujawniły cienkie warstwy  $\text{MgB}_2$  otrzymane z wykorzystaniem wygrzewania *in situ* w temperaturach rzędu  $600^\circ\text{C}$ . Ustalono, że w tak otrzymanych cienkich warstwach  $\text{MgB}_2$  temperatury krytyczne  $T_c$  zawarte są w przedziale  $18,0 - 32,0$  K [125, 127, 128]. Alternatywą dla otrzymywania cienkich warstw  $\text{MgB}_2$  w dwuetapowym procesie z wygrzewaniem *in situ* jest metoda „as-grown”. Pozwala ona otrzymać cienkie warstwy  $\text{MgB}_2$  charakteryzujące się wyższymi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$ . Stosując tą metodę, Ueda [129] i van Erven [130] otrzymali cienkie warstwy  $\text{MgB}_2$  charakteryzujące się  $T_c \sim 36,0$  K. Obecnie jednak najwyższą, niepotwierdzoną temperaturę krytyczną  $T_c$  ujawniły cienkie warstwy  $\text{MgB}_2$  otrzymane przez grupę Hur [131]. Warstwy te otrzymane zostały na monokrystalicznym podłożu boru w procesie dwuetapowej syntezy. Uzyskane w ten sposób cienkie warstwy  $\text{MgB}_2$  charakteryzowały się temperaturą przejścia do stanu nadprzewodnictwa  $T_c$  równą  $41,7$  K. Wysokie wartości temperatur krytycznych  $T_c$  uzyskano w ostatnim czasie dla struktur grubowarstwowych  $\sim 25$   $\mu\text{m}$ . Przeprowadzone pomiary pokazały, iż taka warstwa  $\text{MgB}_2$  otrzymana w komorze kwarcowej poprzez osadzenie par boru i magnezu na podłożu ze stali nierdzewnej charakteryzuje się wysoką temperaturą krytyczną  $T_c$  równą  $39,6$  K. Innowacją, w tym procesie, było użycie mieszaniny gazu  $\text{B}_2\text{H}_6$

jako źródła boru. Dodatkowo, w układzie wzrostowym, zastosowano  $H_2$  celem redukcji tlenków (np.  $MgO$ ) podczas wzrostu cienkiej warstwy  $MgB_2$ .

Poszukiwania próbek nadprzewodzącego  $MgB_2$  charakteryzujących się wysokimi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$  doprowadziły do powstania licznych prac na temat jego domieszkowania. Próby domieszkowania  $MgB_2$  prowadzono zarówno w miejsce Mg wykorzystując w tym celu metale (Me) i otrzymując w ten sposób roztwory stałe typu  $Mg_{1-x}Me_xB_2$ , jak i w miejsce B wykorzystując do tego celu niemetale (n-Me) i otrzymując w ten sposób roztwory stałe typu  $Mg(B_{1-x}n-Me_x)_2$ .

W procesie domieszkowania litego  $MgB_2$  Feng i in. [132] pokazali, że domieszkowanie miedzią prowadzi do spadku wartości temperatury krytycznej  $T_c$ . Spadek temperatury  $T_c$  nastąpił z wartości 39,1 K dla wyjściowego  $MgB_2$  do wartości  $T_c$  równej 36,5 K dla  $Mg_{0,8}Cu_{0,2}B_2$ . Spadek wartości temperatury  $T_c$  ujawniono także w procesie domieszkowania  $MgB_2$  atomami aluminium. Agrestini i in. [133] wykazali, że stopniowy wzrost zawartości aluminium w  $MgB_2$  prowadzi do liniowego spadku temperatury  $T_c$ . Jednak dla  $Mg_{0,67}Al_{0,33}B_2$  zaobserwowano skok wartości temperatury  $T_c$ , w kierunku niższych wartości, po którym następował dalszy jej liniowy spadek. Zachowanie takie potwierdzili autorzy pracy [133, 134]. Wzrost temperatury krytycznej  $T_c$  o 0,3 K zaobserwowano jedynie w przypadku  $MgB_2$  domieszkowanego cynkiem. Przypuszcza się, że jest to efekt zmiany gęstości stanów blisko poziomu Fermiego. Domieszkowanie litego  $MgB_2$  węglem było analizowane przez kilku autorów [135, 136]. Ustalono, że w procesie domieszkowania  $MgB_2$  atomami węgla następuje prawie trzykrotnie szybszy spadek wartości  $T_c$  w odniesieniu do litego  $MgB_2$  domieszkowanego aluminium. Na tej podstawie stwierdzono, że temperatura  $T_c$  dla litego  $MgB_2$  obniża się ze wzrostem koncentracji domieszki.

Pierwsze próby domieszkowania monokryształów  $MgB_2$  podjęto w momencie opanowanie wysokociśnieniowych technik ich otrzymywania [137 – 139]. Karpiński i in. [137] pokazali, że domieszkowanie monokryształów  $MgB_2$  atomami aluminium prowadzi do spadku wartości temperatury krytycznej  $T_c$  wraz ze wzrostem zawartości tej domieszki. Przeprowadzone eksperymenty pokazały, że  $Mg_{0,72}Al_{0,28}B_2$  charakteryzuje się temperaturą krytyczną  $T_c = 14,9$  K [137]. Spadek wartości temperatury  $T_c$  zaobserwowano również w procesie domieszkowania monokryształów  $MgB_2$  węglem [138]. Spadek wartości temperatury  $T_c$ , wraz ze wzrostem zawartości domieszki potwierdzili autorzy pracy [139]. Lee i in. [139] pokazali, że temperatura krytyczna  $T_c$  ulega obniżeniu z wartości 35,5 K dla  $Mg(B_{0,89}C_{0,02})_2$  do wartości 2,5 K dla  $Mg(B_{0,875}C_{0,125})_2$ , a dalszy wzrost koncentracji węgla prowadzi do zaniku efektu nadprzewodzącego w tym materiale. Gwałtowny spadek

temperatury krytycznej  $T_c$  obserwowano w  $MgB_2$  domieszkowanym manganem [140]. W tym przypadku obserwowany spadek temperatury  $T_c$  był szybszy od tego obserwowanego w  $MgB_2$  domieszkowanym aluminium i węglem. Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że dla tej samej ilości domieszki, niższe wartości temperatur krytycznych  $T_c$  obserwuje się w monokryształach  $MgB_2$  domieszkowanych manganem i aluminium w porównaniu z domieszkowanym  $MgB_2$  w postaci polikrystalicznej [141, 142]. Z drugiej jednak strony, domieszkowane węglem monokrystały  $MgB_2$  pokazały wyższe wartości  $T_c$  w porównaniu z próbkami polikrystalicznymi domieszkowanymi węglem [143].

Możliwości aplikacyjne taśm i drutów  $MgB_2$  przyczyniły się do powstania licznych prac na temat ich domieszkowania. Prace te miały na celu otrzymanie próbek charakteryzujących się wyższymi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$ . Autorzy pracy [122] podjęli próby domieszkowania taśm  $MgB_2$  fazą SiC. Przeprowadzone eksperymenty pokazały spadek temperatury  $T_c$  z wartości 37,1 K dla czystego  $MgB_2$  do wartości 36,6 K dla  $MgB_{1,9}SiC_{0,1}$ . Informacje te potwierdziły eksperymenty prowadzone przez Jiang i in. [117]. W ich przypadku domieszkowane druty charakteryzowały się temperaturą  $T_c$  równą 32,5 K. Spadek wartości temperatury krytycznej  $T_c$  obserwowano również w przypadku domieszkowania drutów  $MgB_2$  galem, srebrem, indem i ołowiem [144]. W tym przypadku otrzymane wartości temperatur krytycznych  $T_c$  mieszczą się w przedziale 33,1 – 34,2 K [144].

Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że otrzymanie nadprzewodzącego  $MgB_2$  charakteryzującego się wysoką wartością temperatury krytycznej  $T_c$  zależy nie tylko od postaci  $MgB_2$ , ale także od sposobu jego otrzymywania. Okazuje się, że w obrębie tej samej techniki można otrzymać materiał charakteryzujący się wyższymi bądź niższymi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$ . Ponadto, znaczący wpływ na wartość temperatury krytycznej  $T_c$  nadprzewodzącego  $MgB_2$  ma rodzaj i ilość użytej domieszki.

### **3.4. Krytyczne gęstości prądu**

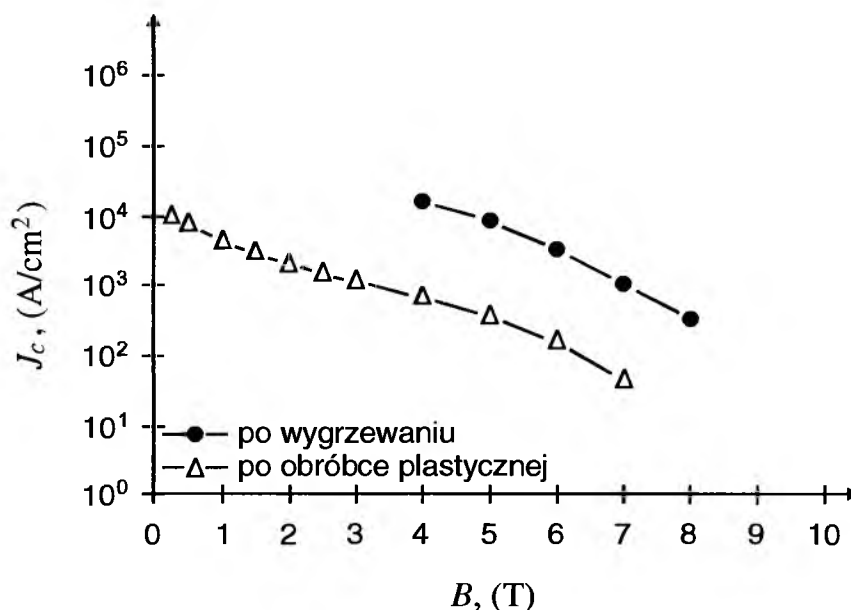
Z praktycznego punktu widzenia niezwykle ważne jest otrzymanie nadprzewodzącego  $MgB_2$  charakteryzującego się wysoką wartością krytycznej gęstości prądu  $J_c$ . Postęp w technologii otrzymywania  $MgB_2$  w postaci mono- jak i polikrystalicznej umożliwił uzyskanie, w tego typu próbkach, coraz wyższych wartości  $J_c$  przy wysokich polach magnetycznych  $H$  oraz przy coraz wyższych temperaturach  $T$ .

Analiza krzywych namagnesowania  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  przeprowadzona przez autorów [116] pokazała, iż dla monokryształów  $MgB_2$  wartość

krytycznej gęstości prądu  $J_c$  w zerowym polu  $H$  i przy temperaturze  $T = 10,0$  K wynosi około  $1,0 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>, a następnie gwałtownie spada wraz ze wzrostem natężenia pola magnetycznego  $H$ . Obserwowana w monokryształach MgB<sub>2</sub> wartość krytycznej gęstości prądu  $J_c$  jest dwukrotnie mniejsza od wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  uzyskiwanych w cienkich warstwach MgB<sub>2</sub> [3].

Analiza krytycznych gęstości prądu  $J_c$  taśm i drutów MgB<sub>2</sub> prowadzona w tych samych temperaturach  $T$  i polach magnetycznych  $H$  pokazała, że taśmy charakteryzują się wyższymi wartościami  $J_c$  w odniesieniu do drutów [145]. Jak podają Song i in. [145] w zerowym polu i przy temperaturze  $T = 5,0$  K wartość  $J_c$  taśm MgB<sub>2</sub> wynosi  $\sim 7,0 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>. W przypadku drutów MgB<sub>2</sub> maksymalna wartość  $J_c \sim 5,0 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (5K, 0T). Na tej podstawie autorzy wnioskują, że za tą różnicę odpowiada geometria otrzymanych próbek [146]. Badania, które przeprowadził Feng i in. [124] pokazały, że w procesie otrzymywania drutów MgB<sub>2</sub> ważny jest wybór materiału metalowej rurki w której umieszczany jest materiał wyjściowy. Przeprowadzone pomiary pokazały, że wartość krytycznej gęstości prądu  $J_c$  drutów Cu/MgB<sub>2</sub> wynosi  $5 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> (5K, 0T). Przy czym te same druty otrzymane w metalowej rurce z Ta charakteryzują się krytyczną gęstością prądu  $J_c \sim 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (5K, 0T). Godnym uwagi jest fakt, że najwyższe wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  uzyskano dla drutów i taśm MgB<sub>2</sub> otrzymanych w rurkach z Fe [147 – 149]. Stąd można wnioskować, że w praktyce eksperymentalnej najczęściej stosowanymi metalowymi rurkami powinny być te z żelaza. Otrzymanie wysokich wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  możliwe jest również poprzez zastosowanie odpowiednich warunków obróbki cieplnej. Sonia Schlachter i in. [119] w procedurze otrzymywania drutów Fe/MgB<sub>2</sub> zastosowali dwa kolejno następujące po sobie procesy spiekania. Taka procedura pozwoliła otrzymać druty Fe/MgB<sub>2</sub> o krytycznej gęstości prądu  $J_c \sim 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (4,2K, 4T). (Rys. 19).

Zależność wartości krytycznej gęstości prądu  $J_c$  od temperatury spiekania  $T$  potwierdzili autorzy prac [150, 151]. Xu [150], Zhou [122] oraz Wang i in. [152] ustalili, że możliwy jest wzrost wartości  $J_c$  poprzez odpowiedni dobór temperatur spiekania  $T$ . Eksperymenty przeprowadzone przez Wang i in. [152] przy temperaturze 745°C pozwoliły otrzymać druty Fe/MgB<sub>2</sub> o najwyższej wartości  $J_c \sim 5 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (15K, 0T). Na uwagę zasługuje również fakt, że aby otrzymać druty MgB<sub>2</sub> charakteryzujące się krytycznymi gęstościami prądu  $J_c = 1,2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (20K, 0T) wystarczy zastosować kilkuminutowe spiekanie przy temperaturze 800°C [153].



Rys. 19. Wykres zależności krytycznej gęstości prądu  $J_c$  dla drutów Fe/MgB<sub>2</sub> w funkcji pola magnetycznego  $B$ , wg [119].

Próby otrzymania wyższych wartości  $J_c$  doprowadziły do podjęcia prac nad domieszkowaniem taśm i drutów MgB<sub>2</sub>. Stwierdzono, że druty Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> domieszkowane Zr wykazują wzrost wartości  $J_c$  w porównaniu z tym samym drutem bez domieszki [154]. W polu magnetycznym  $H$  o wartości 1,0 T i temperaturze  $T$  równej 25,0 K druty MgB<sub>2</sub> ujawniły  $J_c = 6 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>, natomiast druty Mg<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>B<sub>2</sub> ujawniły wartość  $J_c = 8,5 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>. Wzrost wartości  $J_c$  w procesie domieszkowania TiB<sub>2</sub> drutów MgB<sub>2</sub> zaobserwowali autorzy pracy [155]. W zerowym polu  $H$  i przy temperaturze  $T = 4,2$  K druty MgB<sub>2</sub> z 8% mol. domieszki TiB<sub>2</sub>, ujawniły  $J_c = 2,09 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>, z kolei w drutach MgB<sub>2</sub> uzyskano wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c = 7,35 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>. Wzrost wartości  $J_c$  uzyskano również badając taśmy MgB<sub>2</sub> domieszkowane SiC 10% wag. [123]. Dla domieszkowanych taśm otrzymane wartości  $J_c$  równe są  $\sim 10^6$  A/cm<sup>2</sup> (5K, 0T). Wysokie wartości  $J_c = 2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> w tych taśmach otrzymano także przy temperaturze 30,0 K.

Wyższe wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$ , w odniesieniu do taśm i drutów, ujawnia MgB<sub>2</sub> w postaci litej. Dokonany przegląd literatury pokazuje, że tego typu próbki charakteryzują się krytycznymi gęstościami prądu  $J_c > 10^6$  A/cm<sup>2</sup> (20K, 0T) [156]. Frederick i in. [157] w zerowym polu magnetycznym  $H$  i przy temperaturze  $T = 10$  K otrzymali najwyższe wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c = 1,4 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>. Autorzy

pracy [108] pokazali, że wartość  $J_c$  dla litego MgB<sub>2</sub> zależy od czystości użytego boru. Stwierdzono, że lity MgB<sub>2</sub> otrzymany z amorficznego boru o czystości 99,99%, charakteryzuje się krytyczną gęstością prądu  $J_c$  równą  $3 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (6K, 1,5T). Podobne rezultaty otrzymali Zhou i in. [109]. Równie wysokie wartości  $J_c$  równe  $\sim 2 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> (4,2K, 7T) otrzymali autorzy pracy [110]. W ich przypadku lity MgB<sub>2</sub> otrzymany został z proszku MgB<sub>2</sub> po zastosowaniu trzystuminutowego wysokoenergetycznego mielenia. Poszukiwania wyższych wartości  $J_c$  w litym MgB<sub>2</sub> przyczyniły się do podjęcia licznych prób jego domieszkowania [132, 158, 159]. Przeprowadzone eksperymenty pokazały, że domieszkowanie litego MgB<sub>2</sub> miedzią, tytanem i cynkiem prowadzi do wzrostu wartości  $J_c$  w odniesieniu do wartości  $J_c$  otrzymanych dla niedomieszkowanego MgB<sub>2</sub>. Prihna i in. [159] ustalili, że krytyczna gęstość prądu  $J_c$  litego MgB<sub>2</sub> domieszkowanego Ti wynosi ponad  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> (10K, 0T). Dla Mg<sub>0,8</sub>Cu<sub>0,2</sub>B<sub>2</sub> otrzymane wartości  $J_c$  wynosiły odpowiednio:  $6,7 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (10K, 0,5T),  $3,3 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (10K, 2T) oraz  $5 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (20K, 0T) [132].

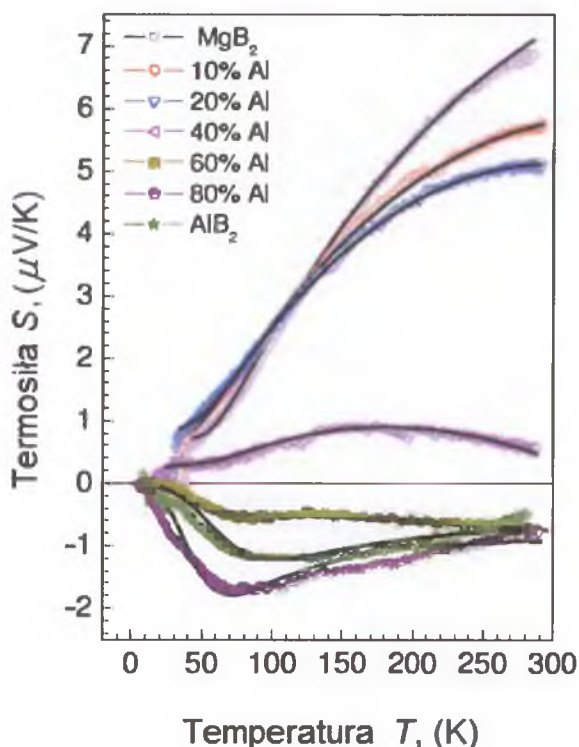
Najwyższe wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  zaobserwowano w cienkich warstwach MgB<sub>2</sub> [160, 161]. Kang i in. [3] ustalili, że jedynie wygrzewanie *ex situ* prowadzi do otrzymania cienkich warstw MgB<sub>2</sub> charakteryzujących się krytycznymi gęstościami prądu  $J_c$  rzędu  $10^7$  A/cm<sup>2</sup> (5K, 0T). Stosując technikę laserowego osadzania, w pierwszym etapie autorzy pracy [3] otrzymali cienką warstwę boru. W drugim etapie otrzymaną warstwę boru umieszczono w talowym pojemniku z kawałkami magnezu. Tak przygotowany układ wygrzewano w temperaturze  $T = 900^\circ\text{C}$  w czasie 30 minut. Wysokie wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  otrzymano również w procesie osadzania cienkich warstw MgB<sub>2</sub> wiązką elektronów [3]. Przeprowadzone badania pokazują, że tak otrzymane cienkie warstwy MgB<sub>2</sub>, w zerowym polu magnetycznym  $H$  i temperaturze  $T = 10 - 15$  K charakteryzują się krytycznymi gęstościami prądu  $J_c = 1,1 \times 10^7$  A/cm<sup>2</sup> (5K, 0T). Niższe wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  otrzymano dla cienkich warstw MgB<sub>2</sub> otrzymanych w procesie wygrzewania *in situ* oraz otrzymanych w wyniku zastosowania techniki „as-grown”. Zeng [127] i Haruta [162] pokazali, że dla tak otrzymanych cienkich warstw MgB<sub>2</sub> wartość  $J_c$  wynosi  $1,34 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> (7,5K, 0T) oraz  $4,8 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (20K, 1T).

Reasumując można powiedzieć, że wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  w MgB<sub>2</sub> silnie zdeterminowana są przez dwa parametry, tj.: temperaturę  $T$  oraz natężenie pola magnetycznego  $H$ . Stwierdzono, że nawet niewielkie zmiany wartości temperatury  $T$  bądź natężenia pola magnetycznego  $H$  prowadzą do niewątpliwych zmian wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$ . Pomimo tego, jak wynika z dokonanego przeglądu literaturowego możliwe

jest otrzymanie  $MgB_2$  charakteryzującego się wysokimi wartościami krytycznych gęstości prądu  $J_c$ .

### **3.5. Termosiła**

Teoretyczne obliczenia struktury pasmowej i oddziaływań elektron – fonon wykazały podstawową cechę stanu nadprzewodzącego  $MgB_2$ , iż nośniki nadprzewodzącego prądu tworzą się w dwóch różnych pasmach  $\sigma$  i  $\pi$  pochodzących od boru. Dlatego prowadzone dziś badania nad  $MgB_2$  dotyczą modyfikacji tych pasm poprzez chemiczne domieszkowanie  $MgB_2$  [163 – 167]. Podstawienia takie są skutecznym narzędziem, umożliwiającym lepsze poznanie mechanizmu odpowiedzialnego za nadprzewodnictwo w  $MgB_2$ . Na podstawie pomiaru termosiły  $S$  w funkcji temperatury  $T$  stwierdzono, że wartość termosiły  $S$  w  $MgB_2$  jest dodatnia, co wskazuje na dziurowy typ przewodnictwa w tym związku [168]. Jak pokazano w pracy [169] dziurowy typ przewodnictwa związany jest z przejściem części elektronów z pasma  $\sigma$  do pasma  $\pi$ . Tak więc pasmo  $\sigma$  jest pasmem typu dziurowego, a pasmo  $\pi$  jest pasmem typu elektronowego. Analiza podstawień chemicznych w pozycję Mg jak i B pokazuje, że wzrost bądź spadek wartości parametrów nadprzewodzących zależy od tego czy mamy do czynienia z domieszkowaniem typu elektronowego czy dziurowego. Zarówno podstawianie węgla w pozycję B jak i aluminium w pozycję Mg wprowadza dodatkowe elektrony do  $MgB_2$ , czyli domieszkowanie jest domieszkowaniem elektronowym. Z kolei podstawienie atomów litu w miejsce Mg jest domieszkowaniem typu dziurowego. W pracach [164, 166, 167] wskazano na fakt, że rodzaj domieszkowania ma istotny wpływ na wartość jak i znak termosiły  $S$ . Przeprowadzone eksperymenty pokazały, że podstawienie aluminium w miejsce Mg w zakresie  $Al < 0,4$  prowadzi do spadku wartości termosiły  $S$  wraz ze wzrostem ilości domieszki, przy czym znak termosiły  $S$  nadal pozostaje dodatni [164]. Podobne rezultaty otrzymali Lorenz [170] dla związku typu  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  oraz ostatnio Gahtori [171] dla związku typu  $Mg_{1-x}Fe_xB_2$ . We wszystkich tych nadprzewodnikach nadal dominuje dziurowy typ przewodnictwa. Wraz ze wzrostem zawartość Al w  $MgB_2$  ( $x \geq 0,6$ ) znak termosiły  $S$  dla tego typu próbek zmienia się na ujemny w całym zakresie temperatur  $T$ , a próbki nie przechodzą do stanu nadprzewodzącego (Rys. 20).



Rys. 20. Temperaturowa zmiana termosiły  $S$  dla  $Mg_{1-x}Al_xB_2$ , gdzie  $x = 0,0 - 1,0\%$  wag. Kolorem zaznaczono dane eksperymentalne, podczas gdy teoretyczne dopasowanie przedstawiono przy pomocy linii ciągłej, wg [164].

Próba skompensowania części elektronów, a tym samym wzrost wartości termosiły  $S$ , poprzez domieszkowanie  $MgB_2$  litem nie powodowała wzrostu wartości termosiły  $S$ , a jedynie jej spadek. Na tej podstawie można stwierdzić, że dziurowe pasmo  $\sigma$  jest bardziej mobilne od elektronowego pasma  $\pi$  i daje główny wkład do przewodnictwa, które nadal pozostaje przewodnictwem dziurowym. Podobnie spadek wartości termosiły  $S$  ujawniono także w przypadku podstawienia atomów C w pozycje boru. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości domieszki termosiła  $S$  zmienia swój znak na ujemny. W tym przypadku dziurowe pasmo  $\sigma$  przestaje mieć decydujący wpływ na rodzaj przewodnictwa  $MgB_2$ , gdyż bardziej mobilnym pasmem staje się pasmo  $\pi$  z elektronowym typem przewodnictwa.

Wyraźnym efektem podstawień zarówno aluminium w pozycję Mg jak i węgla w pozycję B jest obserwowany spadek temperatury krytycznej  $T_c$ . Dlatego ważne jest zbadanie domieszkowania dziurowego, głównie podstawień  $Li^{+1}$  na właściwości elektronowe  $MgB_2$ . Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wykazano, że w przypadku domieszkowania dziurowego obserwuje się znacznie wolniejszy spadek  $T_c$  niż w przypadku domieszkowania elektronowego. Stwierdzono jednak brak możliwości skompensowania efektu obniżenia  $T_c$  w



wyniku domieszkowania elektronami poprzez równoczesne domieszkowanie dziurami. Zjawisko takie mogłoby zapobiec spadkowi wartości  $T_c$  w MgB<sub>2</sub> z podstawionym węglem bez straty korzystnego wzrostu  $H_{c2}$  wywołanego tym podstawieniem. Wykazano również, że wpływ równoczesnego domieszkowania MgB<sub>2</sub> atomami Li i C na wartość  $T_c$  różni się istotnie od wpływu równoczesnego domieszkowania atomami Li i Al. Ze względu na bardzo istotną rolę rozpraszania międzypasmowego przy podstawieniach w pozycję boru, podstawienie Li do MgB<sub>2</sub> domieszkowanego C prowadzi do dalszego spadku  $T_c$  w stosunku do wartości  $T_c$  materiału domieszkowanego tylko węglem.

**3.6. Górne krytyczne pole magnetyczne**

Z analizy wartości górnego krytycznego pola magnetycznego  $H_{c2}$  w funkcji temperatury  $T$  wynika, że wartość  $H_{c2}$  zależy od postaci MgB<sub>2</sub> oraz, w przypadku monokryształów, od ich orientacji krystalograficznej (Tabela 3). Przeprowadzone pomiary pokazały, że najwyższe wartości górnego krytycznego pola magnetycznego  $H_{c2} = 32,0$  T w temperaturze poniżej 1,0 K wykazują cienkie warstwy MgB<sub>2</sub> [172]. Jednak wraz ze wzrostem temperatury  $T$  następuje jednostajny spadek wartości  $H_{c2}$ .

**Tabela 3.** Podstawowe właściwości MgB<sub>2</sub>

$T_c$	~ 39 K
$J_c$ (4,2K, 0T)	$10^7$ A/cm <sup>2</sup>
$H_{c1}(0)$	27-48 mT
$H_{c2}(0)$ //a-b	14-39 T
$H_{c2}(0)$ //c	2-24 T
$\Delta(0)$	1,8-7,5 meV
$\lambda(0)$	85-180 nm
$\xi_{ab}$	3,7-12 nm
$\xi_{ab}$	1,6-3,6 nm
$\rho$	2,55 g/cm <sup>3</sup>

Równie wysokimi wartościami  $H_{c2}$  charakteryzowały się monokryształy MgB<sub>2</sub>. Na podstawie badań przeprowadzonych przez Xu i in. [173] stwierdzono, że w tym przypadku wartość  $H_{c2}$  wynosi 25,0 T. Podobnie jak w przypadku cienkich warstw MgB<sub>2</sub>, tak i dla monokryształów MgB<sub>2</sub>, wraz ze wzrostem temperatury  $T$  wartość górnego krytycznego pola magnetycznego  $H_{c2}$  maleje osiągając zero przy temperaturze  $T \sim 40,0$  K. Najniższe wartości  $H_{c2}$  otrzymano dla polikrystalicznego litego MgB<sub>2</sub> oraz drutów MgB<sub>2</sub> [174, 175]. W tym przypadku otrzymane wartości  $H_{c2}(0)$  wynoszą odpowiednio 19,0 T i 16,0 T.

Otrzymane wartości górnego krytycznego pola magnetycznego  $H_{c2}$  oraz uwzględniając wysoką wartość temperatury krytycznej  $T_c$  MgB<sub>2</sub> stwierdzono, że możliwe jest jego zastosowanie w urządzeniach pracujących przy niskich polach ( $< 3$  T) i temperaturach w zakresie 20,0 – 30,0 T (kable transmisyjne, transformatory).

### **3.7. Parametr anizotropii**

W ostatnim czasie obserwuje się duże zainteresowanie pojęciem anizotropii w MgB<sub>2</sub>. Zainteresowanie to, związane jest z koniecznością zrozumienia jego podstawowych właściwości fizycznych, jak również z jego potencjalnymi możliwościami aplikacyjnymi. Struktura warstwowa MgB<sub>2</sub> ujawniła naturę anizotropową jego pewnych własności elektrycznych jak i magnetycznych. Obecnie wyznaczenie wartości  $\gamma$ , definiowanego jako parametr anizotropii, prowadzi się na różnego rodzaju próbkach MgB<sub>2</sub> z wykorzystaniem różnych technik pomiarowych.

Poraz pierwszy pomiar parametru anizotropii  $\gamma$  przeprowadzili de Lima i in. [176]. Pomiar parametru anizotropii masy  $\gamma_m = m_{ab}/m_c$  oraz pomiar parametru anizotropii górnego pola magnetycznego  $\gamma_{H_{c2}} = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  przeprowadzono na próbkach o określonej orientacji krystalograficznej kryształitów. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów ustalono, że wartość anizotropii  $\gamma_m$  wynosi 0,3, z kolei wartość anizotropii  $\gamma_{H_{c2}}$  jest rzędu 1,73. W pracy [177] pokazano, że na tego rodzaju próbkach, zmiana temperatury, może prowadzić do fluktuacji wartości parametru anizotropii  $\gamma_{H_{c2}}$ . Badania przeprowadzone w zakresie temperatur od 32 K do 26 K wykazały, iż wartość parametru anizotropii  $\gamma_{H_{c2}}$  zmienia się od 1,6 do 3,0 [177]. Temperaturowa zależność anizotropii górnego pola magnetycznego  $\gamma_{H_{c2}}$  potwierdzona została badaniami przeprowadzonymi na monokryształach MgB<sub>2</sub> [178 – 181] oraz cienkich warstwach [182]. Eltsev i in. [178] pokazali, że wartość parametru anizotropii

$\gamma_{H_{c2}}$  dla MgB<sub>2</sub> wzrasta wraz ze spadkiem temperatury  $T$ . Przeprowadzone badania wykazały, iż wartość  $\gamma_{H_{c2}}$  przy temperaturze  $T_c$  wynosi 2,2, a następnie wzrasta do wartości  $\sim 3,0$  przy temperaturze  $T = 30$  K. Zależność taką potwierdzili Lyard [179] i Angst [180]. Przeprowadzone badania [179] pokazały wzrost parametru anizotropii z wartości  $\gamma_{H_{c2}} = 2,0$  dla temperatury  $T_c$  do wartości  $\gamma_{H_{c2}} \approx 5,0$  dla temperatur powyżej temperatury  $T_c$ . Z kolei Liu i in. [183] otrzymali maksymalną wartość  $\gamma_{H_{c2}} = 6,0$  przy temperaturze  $T = 15$  K. Wysokie wartości parametru anizotropii  $\gamma_{H_{c2}}$  ujawniono w próbkach o przypadkowo zorientowanych ziarnach proszku MgB<sub>2</sub>. Pomiar przeprowadzone dwoma niezależnymi technikami pomiarowymi wykazały, iż anizotropia górnego pola magnetycznego  $\gamma_{H_{c2}} \approx 6-9$  [184]. Z kolei, niskie wartości anizotropii  $\gamma_{H_{c2}} \approx 1,2$  otrzymano dla litego MgB<sub>2</sub> [105].

Badania przeprowadzone na cienkich warstwach MgB<sub>2</sub> pokazują, że wartość parametru anizotropii  $\gamma_{H_{c2}}$  dla tego typu próbek wynosi od 1,2 do 2,0 [172, 182, 185, 186]. Dla próbek tych wyznaczono także wartość parametru anizotropii krytycznej gęstości prądu  $\gamma_{J_c} = J_c^{ab} / J_c^c$ . Analiza przeprowadzona przez Sen [187] wykazała, iż parametr anizotropii  $\gamma_{J_c}$  dla MgB<sub>2</sub> w postaci cienkich warstw wynosi 2,55, przy czym jej wartość jest większa od tej otrzymanej dla MgB<sub>2</sub> w postaci krystalitów o określonej orientacji krystalograficznej. Dla tego typu próbek de Lima [177, 188] pokazał, że w temperaturze od 5,0 do 30,0 K parametr anizotropii  $\gamma_{J_c}$  wynosi 1,5 i gwałtownie spada przy temperaturze  $T = 35$  K.

W celu określenia wartości parametru anizotropii długości korelacji  $\gamma_\xi = \xi_{||ab}(0) / \xi_{||c}(0)$  należy posłużyć się równaniami Ginzburga – Landaua (8, 9). Związek między długością korelacji  $\xi_{||ab}$  a górnym polem krytycznym  $H_{c2}^{||c}$  przyłożonym wzdłuż osi  $c$ , wynosi:

$$H_{c2}^{||c} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2} \quad (8)$$

Z kolei związek między długością korelacji  $\xi_{ab}, \xi_c$ , a górnym polem krytycznym  $H_{c2}^{||ab}$  przyłożonym wzdłuż osi  $ab$ , wynosi:

$$H_{c2}^{||ab} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c} \quad (9)$$

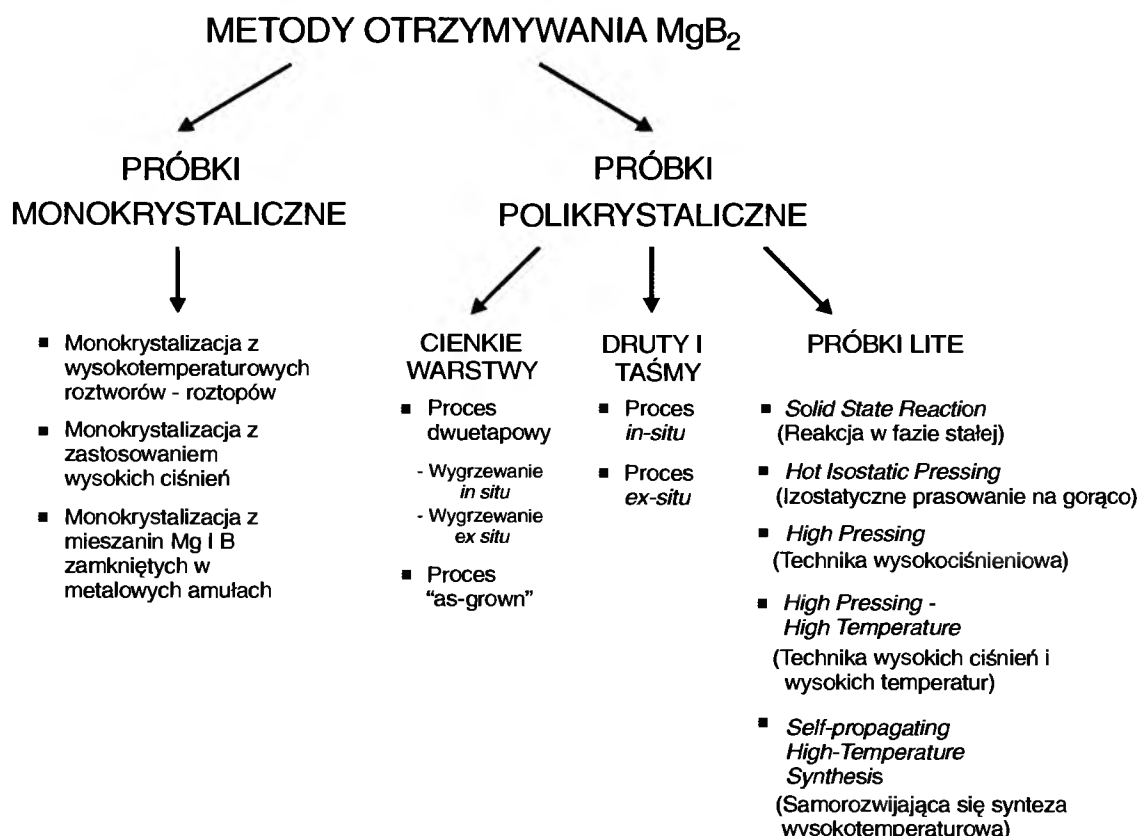
gdzie:  $H_{c2}^{\parallel ab}, H_{c2}^{\parallel c}$  – górne pole krytyczne przyłożone odpowiednio wzdłuż osi  $ab$  lub  $c$ ,  $\phi_0$  – kwant strumienia magnetycznego,  $\xi_{ab}, \xi_c$  – długości korelacji odpowiednio wzdłuż osi  $ab$  i  $c$ .

Przeprowadzając proste operacje matematyczne, z równia (8) i (9), w pierwszym etapie, wyznaczyć należy wartość długości korelacji  $\xi_{\parallel ab}$  oraz  $\xi_{\parallel c}$ , w drugim etapie, wartość parametru anizotropii długości korelacji  $\gamma_\xi$ .

Określenie wartości długości koherencji  $\xi$  prowadzono na MgB<sub>2</sub>, w postaci proszku MgB<sub>2</sub> o dobrze określonych ziarnach [176] oraz na monokryształach [173, 178, 189]. Uzyskane wartości długości koherencji  $\xi$  dla MgB<sub>2</sub> w postaci proszku o dobrze określonych krystalitach równe są:  $\xi_{\parallel ab} = 7$  nm i  $\xi_{\parallel c} = 4$  nm, odpowiednio wzdłuż osi  $ab$  i  $c$ , przy czym dla monokryształów w temperaturze 0 K wzdłuż osi  $ab$  wartość  $\xi_{\parallel ab} = 6,5 \div 8,2$ , z kolei wzdłuż osi  $c$  wartość  $\xi_{\parallel c} = 2,3 \div 2,7$  nm. Przeprowadzona analiza otrzymanych wartości długości korelacji  $\xi$  pokazuje, że MgB<sub>2</sub> charakteryzuje się wyższymi wartościami  $\xi$  w odniesieniu do tych obserwowanych w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych. Na podstawie otrzymanych wartości  $\xi$  wyznaczono parametr anizotropii długości korelacji  $\gamma_\xi$ . Badania przeprowadzone przez Xu i in. [173] pokazały, że dla monokryształów jej wartość wynosi  $\sim 2.6$ . Stwierdzono, że otrzymana wartość  $\gamma_\xi$  dla monokryształów jest większa od wartości  $\gamma_\xi$  otrzymanej dla MgB<sub>2</sub> o określonej orientacji krystalitów. W tym przypadku wartość  $\gamma_\xi \approx 1,7$  [176, 188]. Wyznaczono także wartość parametru anizotropii masy  $\gamma_m$  dla monokryształów i stwierdzono, że wynosi ona  $\sim 0,15$  [173].

#### **4. Metody otrzymywania skonsolidowanego MgB<sub>2</sub>**

W związku z niezwykłymi właściwościami nadprzewodzącego MgB<sub>2</sub> podjęto szereg prób opracowania technologii jego otrzymania zarówno w postaci monokryształów jak i w postaci skonsolidowanych próbek polikrystalicznych. Otrzymanie MgB<sub>2</sub> w postaci monokrystalicznej umożliwiło poznanie jego podstawowych właściwości fizyko – chemicznych. Z kolei, otrzymanie skonsolidowanego MgB<sub>2</sub> w postaci polikrystalicznej, dało możliwość jego praktycznego zastosowania. Rys. 21 przedstawia podstawowe metody otrzymywania MgB<sub>2</sub>.



Rys. 21. Metody otrzymywania  $MgB_2$  w postaci monokryształów oraz skonsolidowanych próbek polikrystalicznych.

#### 4.1. Otrzymywanie monokryształów $MgB_2$

Analiza równowag fazowych występujących w układzie Mg – B pokazuje, że monokrystalizacja  $MgB_2$  jest bardzo trudnym zadaniem. Z diagramu fazowego Mg – B (Rys. 8a) wynika, że wzrost monokryształów  $MgB_2$  możliwy jest jedynie po spełnieniu odpowiednich warunków temperaturowych i ciśnieniowych, tj. powyżej linii wrzenia Mg, czyli na granicy obszarów: ciecz +  $MgB_2$  i gaz +  $MgB_2$ . Badania prowadzone nad otrzymywaniem  $MgB_2$  pokazały, że poniżej temperatury  $1600^\circ\text{C}$  rozpuszczalność  $MgB_2$  w Mg jest bardzo mała. Dopiero przy temperaturze  $T = 1600^\circ\text{C}$  rozpuszczalność  $MgB_2$  jest wystarczająca, jednak wówczas prężność par Mg jest większa od 50 bar i prowadzi do ucieczki Mg z układu, co utrudnia otrzymywanie czystej fazy  $MgB_2$ . Ponadto okazuje się, że w temperaturze powyżej  $1000^\circ\text{C}$  stopiony Mg łatwo wchodzi w reakcję z materiałami tygla w których jest otrzymywany.

#### **4.1.1. Monokrystalizacja z wysokotemperaturowych roztworów – roztopów**

Monokrystalizacja z wysokotemperaturowych roztworów – roztopów (*High – Temperature – Solution – HTS*) polega na znalezieniu i wykorzystaniu nieograniczonego rozpuszczalnika, który w pierwszym etapie monokrystalizacji rozpuści składniki krystalizowanego materiału, a następnie spowoduje jego krystalizację z przesyconego roztworu *HTS* poprzez powolne obniżanie temperatury, bądź też przez odparowanie rozpuszczalnika. W praktyce krystalizacja danej substancji z wysokotemperaturowych roztworów – roztopów nie jest taka prosta. Metoda ta wymaga stosowania układów o złożonej konstrukcji, które powinny zapewnić odpowiednie warunki temperaturowe i ciśnieniowe. Poza tym, zastosowany rozpuszczalnik musi posiadać znacznie niższą temperaturę topnienia w stosunku do substancji rozpuszczanej i być zdolnym do utworzenia roztworu – roztopu. Dlatego przy wyborze rozpuszczalnika istotne jest aby substancja lub mieszanina substancji spełniających rolę wysokotemperaturowego rozpuszczalnika charakteryzowała się dobrą rozpuszczalnością dla krystalizowanego materiału, posiadała niewysoką temperaturę topnienia oraz niską prężność par.

Mimo trudności wynikających z diagramu fazowego Mg – B, w ostatnim czasie podjęto kilka udanych prób otrzymania monokryształów  $MgB_2$  z użyciem Mg i Cu jako wysokotemperaturowych rozpuszczalników [111, 112]. W pierwszym przypadku [111] proszki  $MgB_2$  i Mg umieszczano w tantalowej folii, a następnie tak przygotowany materiał wyjściowy umieszczono w pojemniku z kwarcu. Proces pakowania proszków prowadzono w atmosferze gazu ochronnego, argonu. Tak otrzymany układ umieszczono w piecu. Proces wygrzewania odbywał się w temperaturze  $1035^{\circ}\text{C}$  w czasie 2 godzin, po którym układ był wolno schładzany do temperatury pokojowej. W drugim przypadku autorzy pracy [112] badali możliwość otrzymania monokryształów  $MgB_2$  z wykorzystaniem Cu jako wysokotemperaturowego rozpuszczalnika, mimo iż wymieniony metal jako rozpuszczalnik w wysokiej temperaturze reaguje zarówno z Mg jak i  $MgB_2$  tworząc nowe związki i roztwory stałe utrudniając krystalizację czystej fazy  $MgB_2$ . W swoim eksperymencie Souptel i in. [112] jako materiału wyjściowego użyli mieszaniny proszków Cu, Mg oraz  $MgB_2$  (źródło boru). W pierwszym etapie mieszaninę użytych proszków prasowano w tabletki w atmosferze argonu. W drugim etapie tabletki materiału wyjściowego umieszczono w podłużnym grafitowym tyglu rozdzielając każdą tabletkę grafitową płytką. Tak otrzymany układ umieszczano wewnątrz pojemnika z nierdzewnej stali, który wypełniono helem, celem utrzymania par magnezu w warunkach równowagi i uniemożliwienia im wydostawanie się na zewnątrz

układu. Celem uniknięcia reakcji pomiędzy grafitowym tygłem a pojemnikiem ze stali przy temperaturze  $1100^{\circ}\text{C}$ , obszar między tyglami wyłożono tantalową folią. Proces wygrzewania tak przygotowanego układu prowadzono w temperaturowym przedziale  $T = 900 - 1350^{\circ}\text{C}$ , przy czym homogenizację mieszaniny prowadzono w stałej temperaturze w czasie od 20 do 50 godzin. Po tym procesie cały układ wolno schładzano. Przeprowadzona analiza produktów reakcji pokazała, że w ten sposób autorzy otrzymali monokryształy  $MgB_2$  o rozmiarach  $0,2 \times 0,2 \times 0,05 \text{ mm}^3$ .

W ostatnim czasie podjęto także udane próby otrzymania monokryształów  $MgB_2$ , zmodyfikowaną techniką z zastosowaniem wysokotemperaturowych rozpuszczalników. W celu otrzymania monokryształów  $MgB_2$ , Cho i in. [113] wykorzystali mieszaninę Mg i B w stechiometrycznej ilości oraz Na jako katalizatora. Proces wygrzewania mieszaniny prowadzono w pojemniku ze stali nierdzewnej w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  przez okres 24 godzin. Po tym czasie cały układ schładzano do temperatury pokojowej w ciągu 12 godzin. Autorzy stwierdzili, że w ten sposób można otrzymać monokryształy  $MgB_2$  o grubości do  $100 \mu\text{m}$ .

#### **4.1.2. Monokryształizacja z zastosowaniem wysokich ciśnień**

Karpiński i in. [114, 190] do otrzymywania monokryształów  $MgB_2$  wykorzystali potrójny układ typu Mg–B–N. W tym przypadku źródłem azotu był tygiel wykonany z BN, w którym umieszczano mieszaniny proszków Mg i B w stosunku 1:1,2. Procesy krystalizacji odbywały się w zakresie ciśnień  $p = 10 - 30 \text{ kbar}$ , przy temperaturze  $1100 - 2200^{\circ}\text{C}$  i w czasie 1 – 3 godzin. Po procesie wygrzewania układ wzrostowy schładzano w czasie 1 – 2 godzin. Badania pokazały, że podczas wzrostu monokryształów  $MgB_2$  w pierwszym etapie, tj. przy temperaturze  $T > 1100^{\circ}\text{C}$  Mg reagował z materiałem tygla, tj. z BN. Przy temperaturze  $T > 1300^{\circ}\text{C}$  i przy ciśnieniu  $p < 15 \text{ kbar}$  w potrójnym układzie Mg–B–N tworzyła się faza  $MgNB_9$ . Przy ciśnieniu  $p = 15 \text{ kbar}$  nadal występowała faza  $MgNB_9$  oraz rozpoczynał się wzrost monokryształów  $MgB_2$ . Przy temperaturze  $T = 2200^{\circ}\text{C}$  i ciśnieniach  $p \geq 20 \text{ kbar}$  w ciągu 10 – 15 min. pojawiały się monokryształy  $MgB_2$  wewnątrz fazy  $MgNB_9$ . Przy wydłużonym czasie krystalizacji obserwowano zanikanie fazy  $MgNB_9$ , a końcowym produktem były monokryształy  $MgB_2$  oraz BN. Stąd wniosek, że wzrost monokryształów  $MgB_2$  w pierwszym etapie polega na powstaniu fazy pośredniej  $MgNB_9$ , a następnie na jej rozkładzie przy wysokiej temperaturze i ciśnieniu. Otrzymane w ten sposób monokryształy miały rozmiary  $1,5 \times 0,9 \times 0,2 \text{ mm}^3$ .

Podobne badania prowadził zespół kierowany przez Lee [115, 116, 181]. Otrzymali oni monokryształy  $MgB_2$  z potrójnego układu  $Mg-MgB_2-BN$  stosując w tym celu ciśnienia rzędu  $p = 2 - 6$  GPa, temperatury z przedziału  $800 - 1700^\circ C$  i czasy od kilku minut do godziny. Eksperymenty prowadzono używając tygli BN, wzdłuż których stosowano gradienty temperatur równe ok.  $200^\circ C/cm$ . W procesach otrzymywania monokryształów używano mieszanin  $Mg+MgB_2+BN$  w proporcjach 1:3:15, a jako prekursorów do otrzymania  $MgB_2$  stosowano proszki Mg i B. W ten sposób otrzymywane monokryształy  $MgB_2$  miały rozmiary od 0,3 do 0,7 mm i charakteryzowały się temperaturami krytycznymi przejścia do stanu nadprzewodzącego zawartymi w przedziale  $T_c = 38,1 - 38,3$  K. W procesie otrzymywania monokryształów  $MgB_2$  z zastosowaniem wysokich ciśnień, Lee i in. [115] stwierdzili, że rozkład  $MgB_2$  następuje przy temperaturze  $T \geq 1200^\circ C$  i ciśnieniach rzędu  $p = 25 - 30$  kbar.

Zupełnie inny wynik uzyskał zespół Karpińskiego [190]. Pokazali oni, iż wzrost monokryształów  $MgB_2$  przy takich ciśnieniach może przebiegać nawet przy temperaturze  $2190^\circ C$ . Jest to możliwe jedynie gdy do wysokich ciśnień hydrostatycznych w układzie dodamy wysoką prężność par magnezu. W pracy [190] pokazano, że nadwyżka Mg w mieszaninie wyjściowej powoduje wzrost prężności par magnezu, która z kolei stabilizuje fazę  $MgB_2$ . Mimo chwilowego pojawienia się fazy  $MgB_4$  przy temperaturze  $T > 1200^\circ C$ , to jednak w końcowym etapie następuje jej całkowity zanik przy temperaturze  $T > 1700^\circ C$ . Jedyną fazą jaka pozostaje to jest faza  $MgB_2$ .

#### **4.1.3. Monokryształizacja z mieszanin Mg i B zamkniętych w metalowych ampułach**

Inny sposób otrzymywania monokryształów  $MgB_2$  polega na wykorzystaniu metalowych ampuł wykonanych, np. z Mo, Nb czy stali [173, 191, 192], wewnątrz których umieszczana jest mieszanina Mg i B. Tak otrzymany układ był szczelnie zamykany, a następnie poddawany wygrzewaniu. Zamknięte ampule umożliwiały, mimo dużej prężności par Mg, zabezpieczenie stechiometrii substratów podczas procesu wygrzewania.

Autorzy pracy [173] poddali wygrzewaniu molibdenowy pojemnik z mieszaniną Mg i B przy temperaturze  $1400^\circ C$  i czasie 2 godzin. Po tym czasie cały układ wolno schładzano do temperatury  $T = 1000^\circ C$  z prędkością  $5^\circ C/h$ , a następnie, poprzez wyłączenie zasilania układu wzrostowego, schładzano go do temperatury pokojowej. Przeprowadzone badania pokazały, że otrzymane w ten sposób monokryształy  $MgB_2$  miały rozmiary  $0,5 \times 0,5 \times 0,02$  mm<sup>3</sup>.

Z kolei autorzy pracy [191] do otrzymania monokryształów  $MgB_2$  wykorzystali ampule wykonane z niobu. Celem zabezpieczenia mieszaniny Mg i B przed wydostaniem się na



zewnątrz, ampule z niobu zawierające materiał wyjściowy umieszczano wewnątrz ampul kwarcowych. Proces wygrzewania ampul odbywał się przy temperaturze  $1050^{\circ}\text{C}$  i w czasie 1 godziny. Po procesie wygrzewania ampule bardzo wolno schładzano do temperatury  $T = 700^{\circ}\text{C}$  w czasie od 5 do 15 dni. Po osiągnięciu temperatury  $700^{\circ}\text{C}$  ampule schładzano do temperatury pokojowej. W ten sposób otrzymane monokryształy  $MgB_2$  charakteryzowały się submilimetrowymi rozmiarami, a wyznaczona temperatura krytyczna była równa  $T_c = 38,0\text{ K}$ .

Badania nad otrzymywaniem  $MgB_2$  w zamkniętych ampulach prowadził także Machida i in. [192]. Celem uniknięcia reakcji między materiałem stalowego pojemnika a Mg i B, wewnątrz stalowego pojemnika wyłożono molibdenem. Monokryształy były otrzymywane przy temperaturze  $1200^{\circ}\text{C}$  w czasie 40 minut. Przeprowadzona metalograficzna analiza produktów reakcji pokazała, że otrzymane monokryształy  $MgB_2$  miały rozmiary od 0,1 do 0,3 mm.

Z przeprowadzonego przeglądu literaturowego na temat otrzymywania monokryształów  $MgB_2$  wynika, iż żadną z omówionych metod nie udało się otrzymać dużych próbek monokrystalicznych. Wydaje się, iż technika wysokich ciśnień jest obecnie najbardziej obiecującą techniką otrzymywania  $MgB_2$  w postaci monokrystalicznej.

## **4.2. Otrzymywanie $MgB_2$ w postaci skonsolidowanych próbek polikrystalicznych**

Równolegle do licznych prac eksperymentalnych prowadzonych nad monokryształizacją  $MgB_2$ , w wielu ośrodkach naukowych na świecie podjęto intensywne badania związane z otrzymywaniem  $MgB_2$  w postaci skonsolidowanych próbek polikrystalicznych oraz w postaci cienkich warstw. Prace te miały na celu praktyczne aspekty zastosowania  $MgB_2$ .

### **4.2.1. Otrzymywanie cienkich warstw $MgB_2$**

Aplikacyjne możliwości nadprzewodzącego  $MgB_2$  w elektronice jako złączy tunelowych czy powierzchni wielowarstwowych sprawiło, że podjęto szereg prób jego otrzymania w postaci cienkich warstw. Przegląd literatury na temat metod otrzymywania cienkich warstw  $MgB_2$  do 2004 roku szczegółowo omówili Xi [193] i Ueda [194]. Cienkie warstwy  $MgB_2$  otrzymuje się różnymi metodami. Do ważniejszych technik otrzymywania cienkich warstw  $MgB_2$  należy zaliczyć następujące metody: *Pulsed Laser Deposition (PLD)*, *Molecular Beam Epitaxy (MBE)*, *Magnetron Sputtering*, *Electron Beam evaporation (EBE)*

oraz *Co-* i *Thermal Evaporation*. Jednak najbardziej skuteczną metodą otrzymywania cienkich warstw  $MgB_2$ , w porównaniu z innymi metodami, jest technika *Hybrid Physical-Chemical Vapour Deposition (HPCVD)* [183, 195, 196], która łączy w sobie dwie techniki, technikę *Physical Vapour Deposition (PVD)* z techniką *Chemical Vapour Deposition (CVD)* [197]. W procesie *HPCVD* otrzymywania cienkich warstw  $MgB_2$  źródłem boru jest związek  $B_2H_6$ , z kolei źródłem magnezu jest Mg w postaci litej [195, 198]. Idea tej techniki polega na uzyskaniu wysokiego ciśnienia par Mg, dzięki któremu następuje wzrost wysokiej czystości cienkich warstw  $MgB_2$ . Warstwy takie charakteryzują się wysokimi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$ , wyższymi od tych otrzymywanych dla  $MgB_2$  w postaci litej [107]. Mimo postępów w tej dziedzinie wzrost cienkich warstw  $MgB_2$  nadal pozostaje bardzo złożonym procesem technologicznym i przysparza wiele problemów. Trudności w otrzymywaniu cienkich warstw  $MgB_2$  związane są z dużą różnicą w wartościach prężności par obu substratów tworzących  $MgB_2$ , tj.: Mg i B, jak i dużej podatności magnezu na utlenianie, któremu towarzyszy tworzenie się fazy  $MgO$  [194, 199]. W celu uniknięcia tworzenia się dodatkowej fazy  $MgO$ , której obecność znacznie obniża wartości charakterystyk nadprzewodzących  $MgB_2$ , dąży się do tego aby układ wzrostowy był wolny od nawet śladowych ilości tlenu [194]. Z kolei, obniżenie prężności par magnezu możliwe jest do osiągnięcia poprzez obniżenie temperatur w których wygrzewane są cienkie warstwy  $MgB_2$  [194]. Obecnie, aby ominąć wspomniane trudności, stosuje się dwa podejścia w otrzymywaniu cienkich warstw  $MgB_2$ .

Pierwsze podejście oparte jest na dwuetapowym procesie osadzania cienkich warstw i wymaga zastosowania wysokich temperatur wygrzewania celem uzyskania wysokich prężności par Mg. W pierwszym etapie, stosując w tym celu jedną z wymienionych wcześniej technik otrzymywania cienkich warstw  $MgB_2$ , na warstwie nie będącej warstwą nadprzewodzącą, a spełniającą jedynie rolę podłoża osadzana jest wstępna warstwa B [3], której źródłem jest amorficzny B bądź osadzana jest wstępna warstwa Mg – B [200], której źródłem jest  $MgB_2$  lub  $Mg + B$ . W związku z dużą lotnością par Mg, w kilku przypadkach, wstępna warstwę Mg – B osadzano z mieszaniny  $Mg + MgB_2$  [199]. W drugim etapie otrzymane warstwy podlegają procesowi wygrzewania. Wygrzewanie może odbywać się z wykorzystaniem jednego z dwóch procesów wygrzewania tj.: wysokotemperaturowego wygrzewania *ex situ* wstępnej warstwy B [3, 125, 126, 161, 186, 200 – 202,] bądź wstępnej warstwy Mg – B [160, 186, 200, 202] oraz średniotemperaturowego wygrzewania *in situ* wstępnej warstwy Mg – B [127, 199, 200, 202 – 205]. Wszystkie procesy wygrzewania prowadzone są w obecności par Mg lub  $MgB_2$  w układzie wzrostowym. W procesie *ex situ*

wygrzewanie cienkich warstw MgB<sub>2</sub> prowadzono w rurce bądź folii z Nb [160, 202], Ta [125, 126, 160, 3, 186, 201, 206] lub kwarcu [160] w atmosferze argonu [3, 202, 186] lub argonu z czteroprocentową domieszką wodoru [200] w zakresie temperaturowym od 600 do 900°C w czasie od 5 do 240 min., a następnie schładzano do temperatury pokojowej. Celem zabezpieczenia powstającej warstwy MgB<sub>2</sub> przed utlenianiem, w kilku przypadkach, rurkę z Ta dodatkowo umieszczano wewnątrz ampuły kwarcowej [126, 3, 186, 201, 206] lub rurki z Nb [160]. W przypadku procesu *in situ* temperatury wygrzewania są rzędu około 600°C, a czas wygrzewania waha się od minuty do kilkudziesięciu minut [125, 127, 204, 207 – 209]. Procesy wygrzewania prowadzono w próżni [200, 202], w atmosferze Ar [127, 202, 204, 207] bądź Ar z cztero– [200] lub pięcioprocentową [127] domieszką wodoru.

Drugie podejście otrzymywania cienkich warstw MgB<sub>2</sub> (tzw. metoda „as-grown”) oparte jest na niskotemperaturowej syntezie Mg i B [129, 130, 210 – 220]. Procesy wzrostowe cienkich warstw MgB<sub>2</sub> prowadzone są w komorze wzrostowej, z wykorzystaniem jednej z wcześniej wymienionych metod osadzania cienkich warstw. Reakcja pomiędzy Mg i B zachodzi przy określonej temperaturze zwanej temperaturą reakcji  $T_s$  (substrate temperature) [129, 130, 217]. W metodzie „as-grown” wzrost cienkich warstw MgB<sub>2</sub> najczęściej prowadzi się w zakresie temperatur  $T_s$  równym od 100 do 350°C [214, 218, 220]. Jednak pomiary niskotemperaturowe przeprowadzone przez Erven i in. [130] wykazały, iż nie wszystkie tak otrzymane cienkie warstwy MgB<sub>2</sub> ujawniają efekt nadprzewodnictwa. Podobne wyniki dały badania przeprowadzone przez Ueda i Naito [129]. Autorzy ci do otrzymywania cienkich warstw MgB<sub>2</sub> stosowali temperatury reakcji  $T_s$  z przedziału od 83°C do 650°C. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów niskotemperaturowych wykazali oni, że wzrost cienkich warstw MgB<sub>2</sub> w temperaturze  $T_s$  powyżej 350°C prowadzi do niedoboru Mg. Z kolei cienkie warstwy MgB<sub>2</sub> otrzymywane przy temperaturach  $T_s$  rzędu 300°C ujawniają nadwyżkę Mg. W związku z dużą lotnością par magnezu, stosowana w metodzie „as-grown” niska temperatura reakcji  $T_s$  ma na celu minimalizację tego efektu. Z dokonanego przeglądu literaturowego na temat metody „as-grown” wynika, że optymalną temperaturą otrzymywania cienkich warstw jest temperatura rzędu ~ 600°C. Ponadto, w procesie otrzymywania cienkich warstw, należy pamiętać o konieczności utrzymania odpowiednich ciśnień w komorach wzrostowych oraz o kontroli procesu utleniania. Spełnienie tych warunków daje możliwość tworzenia się fazy MgB<sub>2</sub>.

Do osadzania cienkich warstw MgB<sub>2</sub> wykorzystywano zarówno podłoża z pierwiastków jak i związki o różnej orientacji krystalograficznej. Najczęściej stosowane podłoża to: Si [129, 194, 199, 200, 202, 204, 209, 218, 219], SiC [198, 209], SiO<sub>2</sub> [183],

LaAlO<sub>3</sub> [200, 212], SrTiO<sub>3</sub> [3, 118, 121, 122, 163, 198, 204, 210, 212, 213, 218 – 220], MgO [164, 190, 213, 215], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [126, 200, 215, 216, 221, 222], ZnO [217, 218], ZrO<sub>2</sub> [183], GaN [183], TiN [183] oraz nierdzewna stal [195]. W procesie otrzymywania cienkich warstw MgB<sub>2</sub> zasadniczą rolę odgrywa wybór podłoża. Powszechnie stosuje się zasadę według której podłoże powinno charakteryzować się dobrym dopasowaniem sieciowym z otrzymywaną cienką warstwą MgB<sub>2</sub>. Dużą stabilność w wysokich temperaturach wygrzewania wykazują podłoża z MgO, SrTiO<sub>3</sub> oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dzięki czemu możliwe jest ograniczenie do minimum oddziaływania między podłożem, a osadzaną cienką warstwą MgB<sub>2</sub> [128, 186].

Równolegle do prac prowadzonych nad otrzymywaniem MgB<sub>2</sub> w postaci cienkich warstw, obecnie prowadzone są także prace nad otrzymywaniem grubowarstwowych struktur MgB<sub>2</sub> [223]. Li i in. [224] wykazali, iż wygrzewanie MgB<sub>2</sub> w temperaturze 660°C prowadzi do otrzymania powierzchni o dobrym łączeniu na granicy ziaren. Dodatkowo stwierdzono, że takie grubowarstwowe struktury charakteryzują się wysokimi wartościami krytycznych gęstości prądu  $J_c$  równymi  $8 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> (5K, 1T) [224]. Z kolei technika *HPCVD* pozwala otrzymać struktury grubowarstwowe MgB<sub>2</sub> o dobrej teksturze i grubości  $\sim 40$   $\mu$ m oraz o temperaturze krytycznej  $T_c = 39,2$  K [223].

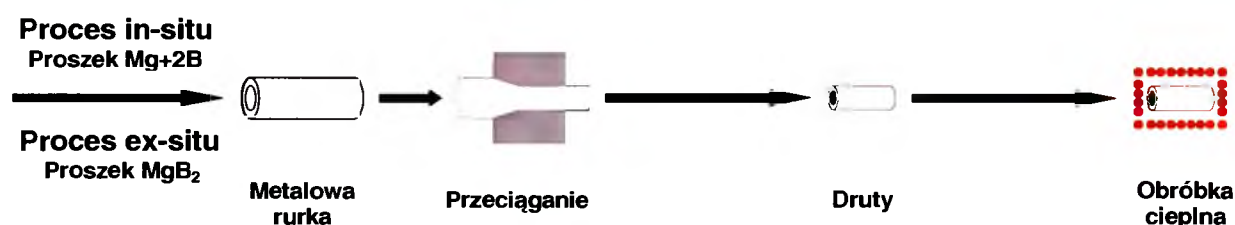
Przegląd literaturowy pokazuje, że do chwili obecnej nie znaleziono optymalnej techniki otrzymywania cienkich warstw MgB<sub>2</sub> z możliwością ich praktycznego zastosowania na skalę przemysłową. Analiza danych literaturowych pozwala stwierdzić, iż dwuetapowa metoda z wygrzewaniem *ex situ* pozwala otrzymać cienkie warstwy MgB<sub>2</sub> o najwyższej temperaturze krytycznej równej  $T_c = 39$  K [125], przy czym otrzymane powierzchnie nie są jednorodne i gładkie, przez co nie znajdują one praktycznego zastosowania. Dobrej jakości cienkie warstwy otrzymuje się przy pomocy dwuetapowej metody z wygrzewaniem *in situ* oraz metodą „as-grown”. Takie warstwy mogą znaleźć zastosowanie w tworzeniu powierzchni wielowarstwowych, choć ich temperatury krytyczne  $T_c$  nie przekraczają wartości 35 K [128]. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego stwierdzono, iż własności nadprzewodzące cienkich warstw MgB<sub>2</sub> nie zależą od szybkości jej osadzania, a jedynie od jej grubości [225]. Na podstawie otrzymanych danych stwierdzono, że warstwy o grubości powyżej 2000 Å charakteryzują się najwyższymi wartościami temperatur krytycznych  $T_c = 39,3$  K [198].

#### 4.2.2. Technologia otrzymywania drutów i taśm $MgB_2$

Z aplikacyjnego punktu widzenia, jednym z najbardziej obiecujących sposobów otrzymywania nadprzewodzącego  $MgB_2$  w postaci skonsolidowanej jest technika *PIT*. Technika ta umożliwia otrzymywanie nie tylko jedno- ale i wielowłóknowe kompozycje nadprzewodzących drutów i taśm z polikrystalicznego  $MgB_2$ . Procedura otrzymywania nadprzewodzących drutów i taśm  $MgB_2$  techniką *PIT* jest procesem złożonym i składa się z kilku etapów.

##### 4.2.2.1. Otrzymywanie drutów $MgB_2$

Technika *PIT* otrzymywania nadprzewodzących drutów  $MgB_2$  może być realizowana przy pomocy dwóch procesów: procesu *in-situ* lub procesu *ex-situ* w zależności od rodzaju użytych mieszanin wyjściowych. Na Rys. 22 schematycznie przedstawiono sposoby otrzymywania drutów  $MgB_2$  z zastosowaniem techniki *PIT*.



Rys. 22. Schemat etapów otrzymywania nadprzewodzących drutów  $MgB_2$  techniką *PIT* z zastosowaniem procesu *in-situ* bądź procesu *ex-situ*.

W przypadku procesu *in-situ* jako substratów używa się mieszaniny poszczególnych składników wchodzących w skład związku  $MgB_2$ . Zwykle używane mieszaniny mają skład stechiometryczny, tj.  $Mg + 2B$  [226]. Jednak przeprowadzone eksperymenty pokazały, że w procesie wygrzewania mieszanin ( $Mg + B$ ) część  $Mg$  ulega odparowaniu bądź utlenieniu do  $MgO$ . Stąd celem zapewnienia składu stechiometrycznego otrzymywanych drutów  $MgB_2$ , do mieszanin wyjściowych zwykle dodaje się pewne nadmiarowe ilości  $Mg$  [120, 151, 227], bądź stosuje się mieszaninę typu  $MgB_2 + (Mg + 2B)$  [228].

Z kolei idea procesu *ex-situ* polega na spiekaniu polikrystalicznego proszku  $MgB_2$  [121, 229]. Podobnie jak w przypadku procesu *in-situ*, tak i w tym procesie  $MgB_2$  może być dodatkowo domieszkowany poprzez modyfikację składu materiału wyjściowego [230].

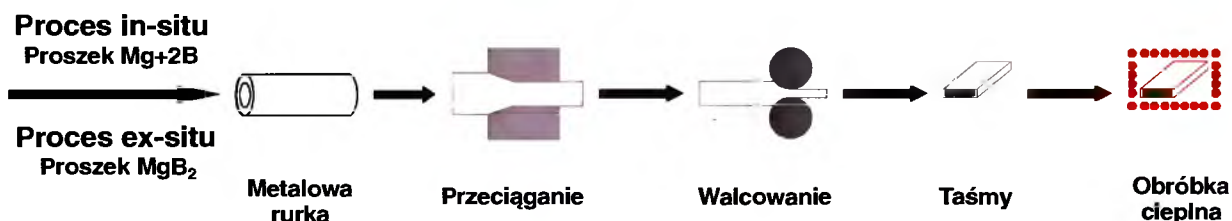
Istotnym etapem przygotowywania nadprzewodzących drutów  $MgB_2$  jest dobór odpowiedniego materiału metalowych pojemników (w postaci rurek) w których umieszczane są proszki  $Mg + 2B$  bądź  $MgB_2$ . Rurki takie powinny zapewnić mechaniczną jak i termiczną stabilność wymaganą w procesie wykonywania drutów  $MgB_2$ . Na podstawie danych literaturowych wiadomo, że druty nadprzewodzącego  $MgB_2$  otrzymywano z wykorzystaniem rurek wykonanych z następujących materiałów: Fe [119, 121, 124, 144, 147, 148, 228], Ni [118], Cu [151, 226, 231 – 233], Ag [151, 226, 231], Nb [232], Cu-Ni(10%) [234], SS (stal nierdzewna) [232, 233]. Spośród wszystkich stosowanych rurek, najlepszą termiczną stabilność uzyskuje się dla rurek wykonanych z Fe i jego stopów [149]. Z drugiej jednak strony ważne jest by materiał metalowej rurki był łatwy w obróbce plastycznej. Cechy takie wykazują rurki wykonane z Ag, Cu oraz Ni i jego stopów. Istotną jednak wadą rurek wykonanych z tych metali jest ich duża reaktywność z  $MgB_2$  w temperaturze w której prowadzone są procesy wygrzewania taśm i drutów. Mimo to, z punktu widzenia odkształceń plastycznych, materiały tych rurek, nadal pozostają interesującą ewentualnością otrzymywania w nich  $MgB_2$ . Celem mechanicznego wzmocnienia układu rurka/ $MgB_2$  w kilku przypadkach stosowano dodatkowo jedną bądź dwie współosiowo włożone rurki, otrzymując w ten sposób układ typu: SS/Ag [231], Cu/Fe [147, 154, 235, 236], Fe/Cu [237], SS/Cu/Ta [238], SS/Cu/Nb [232, 238], SS/Fe [144], Cu/Ta [124, 149], Cu-Sn(8%)/Nb, Cu-Ni(12%)-Zn(24%)/Nb, Cu-Ni(18%)-Zn(20%)/Nb [232], Fe/Fe, Cu/Cu [237].

W procesie otrzymywania nadprzewodzących drutów  $MgB_2$  duże znaczenie ma wybór wysokiej jakości i czystości substratów oraz dobór odpowiedniego rozmiaru cząstek substratów. Stwierdzono, że w celu uzyskania odpowiedniego ich rozmiaru należy wybrać właściwy proces przygotowywania proszków Mg, B oraz  $MgB_2$ . W tym celu stosuje się mielenie w agatowych moździerzach w powietrzu [155, 239, 240], wysokoenergetyczne mielenie [241] bądź kulowe mielenie w izopropanowym środowisku z odpowiednim doбором czasu (zwykle od 2 do 100 godzin) i energii mielenia [242, 243]. W następnym etapie rurki z umieszczonymi w nich proszkami  $MgB_2$  lub mieszaniny ( $Mg + 2B$ ) podlegają procesowi formowania za pomocą przeciągania. Taki tok postępowania ma na celu uzyskanie na drodze mechanicznej maksymalnie zagęszczonego materiału wyjściowego, znajdującego się w wewnętrznej rurce, do gęstości zbliżonej do wartości teoretycznej. Cały proces trwa tak długo aż zostaną osiągnięte odpowiednie średnice drutów  $MgB_2$ . Twardość i kruchość  $MgB_2$  stanowi tu dodatkowy problem, znacznie utrudniający uzyskanie odpowiednich wymiarów taśm i drutów. Po procesie formowania druty  $MgB_2$  mogą podlegać obróbce cieplnej. Procesy spiekania prowadzone są zwykle w próżni [119, 226, 231] bądź w atmosferze gazu

ochronnego, np. w azocie [152], argonie [124, 147 – 149, 151, 152, 155, 226, 241], argonie z pięcioprocentowym dodatkiem wodoru [119, 238] celem zabezpieczenia materiału wsadowego przed tworzeniem się tlenków. W pracy [152] pokazano, że jeśli czas spiekania jest krótki wówczas proces wygrzewania może być przeprowadzany w powietrzu. Procesy spiekania zwykle prowadzi się w czasie od kilku minut (3 min) [152, 244] do kilkudziesięciu godzin (60 godz.) [151]. Ważnym jest tu fakt, że podczas procesu obróbki cieplnej może dojść do reakcji pomiędzy materiałem metalowej rurki a wewnątrz znajdującym się  $MgB_2$ . W rezultacie autorzy wielu prac pokazali, że w nadprzewodzącym  $MgB_2$  mogą pojawić się takie obce fazy jak: Mg [150],  $MgB_4$  [150],  $Cu_2Mg$  [122],  $MgCu_2$  [120],  $Ag_3Mg$  [122],  $MgAg$  [245],  $MgAg_3$  [244],  $FeB_2$  [121],  $Fe_2B$  [150, 229, 246 – 248],  $MgO$  [149, 150, 238]. Obecność tych faz znacznie pogarsza nadprzewodzące własności  $MgB_2$ . Należy jednak dodać, że w procesie *in-situ* już po kilku minutach wygrzewania obserwuje się pojawienie czystej fazy  $MgB_2$ . Bezpośrednio po procesie wygrzewania otrzymywane druty mogą być schładzane w powietrzu [152], w wodzie [249] jak również w ciekłym azocie [152, 153]. W kilku przypadkach po zastosowanej obróbce mechanicznej, otrzymane druty nie poddawano obróbce cieplnej [118].

#### 4.2.2.2. Otrzymywanie taśm $MgB_2$

Otrzymywanie nadprzewodzących taśm  $MgB_2$ , podobnie jak otrzymywanie nadprzewodzących drutów  $MgB_2$ , może odbywać się z wykorzystaniem jednego z dwóch procesów tj.: procesu *in-situ* bądź procesu *ex-situ* (Rys. 23). W pierwszym przypadku jako materiału wsadowego używa się mieszaniny proszków ( $Mg + 2B$ ) [250, 251] oraz coraz częściej mieszaniny proszków  $MgH_2 + B$  [248, 252, 253], z kolei w drugim przypadku jako materiału wsadowego używa się proszku  $MgB_2$  [145]. W obu procesach materiał wyjściowy może być dodatkowo modyfikowany poprzez dodanie innych pierwiastków [248 – 252].



Rys. 23. Schemat etapów otrzymywania nadprzewodzących taśm  $MgB_2$  techniką PIT z zastosowaniem procesu *in-situ* bądź procesu *ex-situ*.

W procedurze otrzymywania taśm  $\text{MgB}_2$  cały proces rozpoczyna się w momencie wyboru metalowych rurek wewnątrz których umieszczany jest materiał wyjściowy (substraty) oraz w momencie wyboru czystości i wielkości cząstek materiału wsadowego  $\text{MgB}_2$ . Zgodnie z danymi literaturowymi, w procedurze otrzymywania taśm  $\text{MgB}_2$  najczęściej stosuje się metalowe rurki wykonane z: Fe [122, 144, 252, 254], Ni [118, 254 – 257], Cu [123, 254, 256, 258], Ag [254, 256, 258], Nb [259], SS (stal nierdzewna) [145, 234, 260 – 262] oraz stopu Cu-Ni(10% wg.) [234, 262 – 264]. Podobnie jak w przypadku drutów, celem mechanicznego wzmocnienia rurek, wewnątrz których został umieszczony materiał wyjściowy, zwykle są one umieszczane w dodatkowych rurkach. W ten sposób otrzymuje się np. układ typu Cu/Ta [227, 265]. Odpowiedni rozmiar cząstek proszku  $\text{MgB}_2$  uzyskiwany jest poprzez ręczne mielenie w agatowym moździerzu [122], w agatowym moździerzu z agatowymi kulami bądź w procesie mechanicznego mielenia [266]. Proces mielenia odbywał się w powietrzu [129] bądź gazie ochronnym Ar lub  $\text{H}_2$  [266] w czasie od 30 min. do 100 godzin [122, 267, 243]. Jak pokazano w pracy [243] zarówno czystość jak i rozmiar (wielkość) cząstek substratów mają istotny wpływ na wartości temperatur krytycznych  $T_c$  i wartości krytycznych gęstości prądów  $J_c$  otrzymywanych taśm  $\text{MgB}_2$ . Taśmy wykonane z proszków o największej ilości ziaren o rozmiarze 3 i 30  $\mu\text{m}$  charakteryzują się najwyższymi wartościami krytycznych gęstości prądu  $J_c$ . Z kolei użycie proszków o większym rozmiarze ziaren oraz ich dalsze zmniejszanie w procesie mielenia prowadzi do spadku wartości  $J_c$ . Przyjmuje się, że spadek wartości  $J_c$  związany jest z długotrwałym mieleniem substratów w rezultacie którego na granicy ziarno – ziarno tworzą się tlenki  $\text{MgO}$ .

W kolejnym etapie rurki z umieszczonym w ich wnętrzu materiałem wyjściowym podlegają obróbce mechanicznej i cieplnej. Obróbka mechaniczna realizowana jest za pomocą przeciągania, a następnie prasowania (walcowania). Takie postępowanie ma na celu uzyskanie określonych rozmiarów poprzecznych taśm i maksymalne zagęszczenie materiału wsadowego. Zastosowanie obróbki cieplnej ma na celu maksymalne skonsolidowanie wsadu oraz zapewnienie dobrych połączeń ziaren na ich granicy. Procesy spiekania prowadzono zwykle w argonie [123, 227, 252, 253, 260, 265, 267 – 271] argonie z pięcioprocentowym dodatkiem wodoru [257, 272, 273] bądź w próżni [251] przy temperaturze od 200°C do 1000°C [250, 251, 265, 267, 272, 273] i czasie od kilku, kilkunastu minut [122, 123, 251, 265, 266] do kilku, kilkunastu godzin [122, 250, 257, 272, 273]. Jednak najczęściej procesy wygrzewania taśm  $\text{MgB}_2$  prowadzono w czasie od 1 do 2 godzin [145, 227, 252, 253, 265, 268 – 271]. Po obróbce cieplnej otrzymane taśmy  $\text{MgB}_2$  pozostawiano w piecu do momentu wyrównania się ich temperatury z temperaturą pokojową [122, 253, 266] bądź schładzano je

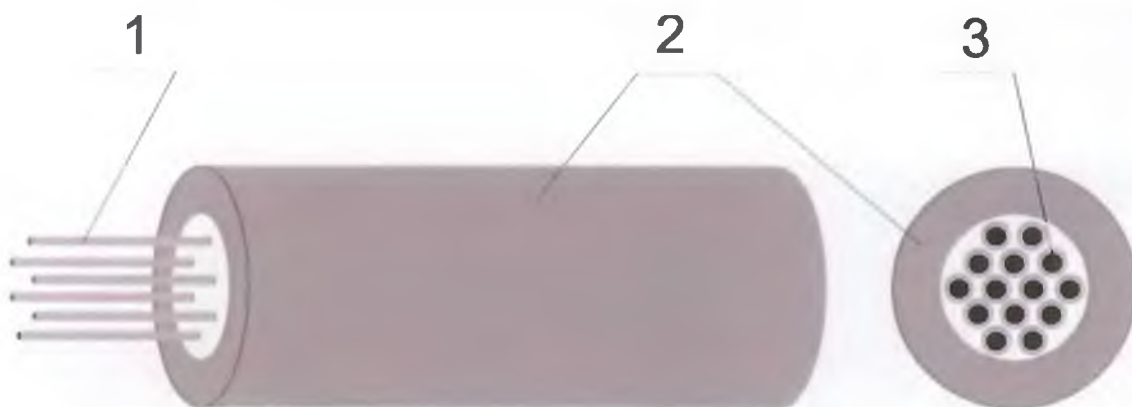


do temperatury pokojowej z wykorzystaniem ciekłego azotu [122]. Niektórzy autorzy, po procesie walcowania taśm, nie stosowali już obróbki cieplnej [254, 256, 258, 261, 263, 264, 272].

#### **4.2.2.3. Otrzymywanie wielowłóknowych drutów i taśm $MgB_2$**

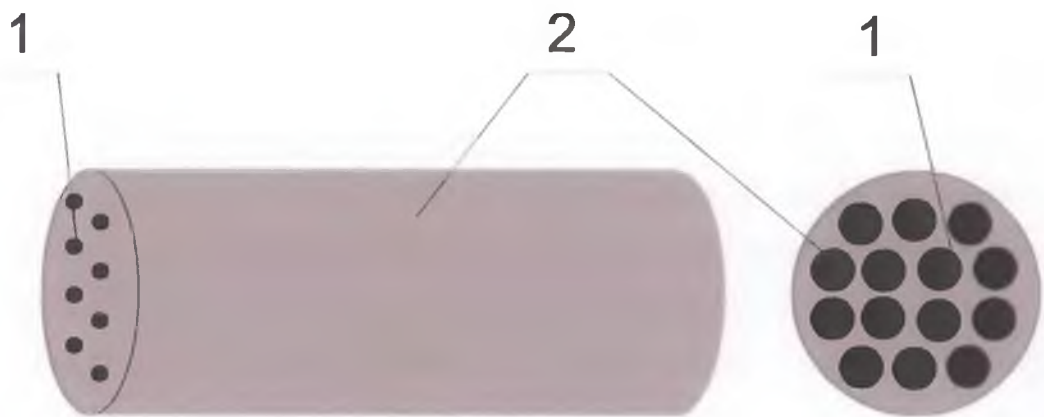
Należy stwierdzić, że opanowanie technologii wytwarzania jednowłóknowych nadprzewodzących taśm i drutów  $MgB_2$  ma duże znaczenie aplikacyjne i było istotnym krokiem umożliwiającym wyprodukowanie pierwszych cewek [274 – 276] oraz nadprzewodzących kabli [277, 278]. Duże znaczenie aplikacyjne ma także fakt, iż dzięki rozwinięciu techniki *PIT* otrzymywania drutów i taśm  $MgB_2$ , nastąpił dalszy postęp w otrzymywaniu wielowłóknowych kompozycji taśm i drutów  $MgB_2$ . Analizując dane literaturowe można wyróżnić dwa podstawowe sposoby otrzymywania takich kompozycji taśm i drutów  $MgB_2$ .

Pierwszy z nich, w pierwszym kroku, polega na umieszczeniu wewnątrz metalowej rurki (np. Cu-Fe bądź Cu-Ni(10% wag.) wiązki pojedynczych drutów  $MgB_2$  przygotowanych techniką *PIT* (Rys. 22) [223, 225, 232, 235, 236, 277, 278]. W następnym etapie tak otrzymany układ poddawany jest obróbce mechanicznej [232, 235], bądź dodatkowo, obróbce cieplnej [223, 277, 278]. W wyniku przeciągania i wygrzewania można uzyskać wielowłóknowy kabel (typ kompozytowego układu) o zamierzonej z góry ilości drutów bądź taśm  $MgB_2$  i o żądanym przekroju poprzecznym (Rys. 24).



Rys. 24. Schemat ideowy otrzymywania wielowłóknowych drutów bądź taśm techniką *PIT* z wykorzystaniem metalowej rurki; gdzie: 1 – druty  $MgB_2$  otrzymane techniką *PIT*, 2 – metalowa rurka, 3 –  $MgB_2$ , wg [237].

Drugi sposób otrzymywania wielowłóknowych nadprzewodzących drutów bądź taśm  $MgB_2$  polega na wykorzystaniu żelaznych [232, 242], miedzianych [232], niobowych [279], srebrno – miedzianych (Cu-Ag(5%)) bądź cynowo – miedzianych (Cu-Sn(8%)) [223] prętów z symetrycznie nawierconymi otworami, w których umieszcza się proszek  $MgB_2$  (Rys. 25).



Rys. 25. Schemat ideowy otrzymywania wielowłóknowych taśm bądź drutów techniką *PIT* z wykorzystaniem metalowego pręta z nawierconymi otworami; gdzie: 1 –  $MgB_2$ , 2 – metalowy pręt, wg [242].

Inne podejście zaproponowali autorzy pracy [242], którzy w nawierconych otworach prętów z Ni umieszczali pręty Mg z proszkiem B. W dalszym etapie tak otrzymane pręty poddawano wstępnemu przeciąganiu. Po tym procesie pręty poddawano przeciąganiu bądź walcowaniu których celem było uzyskanie odpowiednich wymiarów poprzecznych taśm bądź drutów. W kolejnym kroku tak otrzymany materiał poddawano obróbce cieplnej. Schemat przekroju poprzecznego końcowej postaci wielowłóknowej taśmy  $MgB_2$  pokazano na Rys. 26.



Rys. 26. Schemat przekroju poprzecznego wielowłóknowej taśmy  $MgB_2$ ; gdzie: 1 – jednowłóknowe taśmy  $MgB_2$  otrzymane techniką *PIT*, wg [280].

Opierając się na danych literaturowych można stwierdzić, że problemy związane z otrzymywaniem dobrej jakości drutów  $MgB_2$  dotychczas rozwiązywane były głównie na drodze eksperymentalnej. Z przeprowadzonych badań wiadomo jednak, że jakość otrzymanych wielowłóknowych kompozytów (kablów), podobnie jak w przypadku jednowłóknowych taśm i drutów zależy od całego procesu przygotowywania oraz obróbki mechanicznej. Ważne jest by znaleźć odpowiedni materiał na metalową rurkę, który nie powoduje reakcji z materiałem wsadowym, a tym samym nie obniża nadprzewodzących właściwości otrzymanych taśm i drutów  $MgB_2$ . Problem reaktywności materiału rurek z wsadem  $MgB_2$  bądź mieszaniną ( $Mg + 2B$ ) z powodzeniem może być ominięty poprzez zastosowanie niższych temperatur wygrzewania (spiekania) [120, 241, 244]. Z praktycznego punktu widzenia istotnym staje się również fakt i przy krótkim czasie wygrzewania nie jest konieczne stosowanie wysokiej czystości gazów ochronnych, a to z kolei ma zasadnicze znaczenie w obniżeniu kosztów produkcji taśm i drutów  $MgB_2$ .

W ostatnim czasie wielu autorów podjęło szereg prób domieszkowania drutów i taśm  $MgB_2$ . Celem takiego domieszkowania było otrzymanie  $MgB_2$  charakteryzującego się lepszymi właściwościami nadprzewodzącymi [154, 267]. W tym celu podjęto próby domieszkowania  $MgB_2$  takimi pierwiastkami jak: Ag [273], Ni [273], Cu [273], In [257, 272, 273,], Sn [273, 257], Ti [227, 265], MgO [253], SiC [122, 123, 267, 269, 281],  $TiB_2$  [155],  $TiH_2$  [233].

## 5. Podsumowanie

Poszukiwanie nowych materiałów stanowi jeden z podstawowych celów współcześnie prowadzonych badań naukowych. W badaniach tych można wyróżnić dwa zasadnicze nurty. Do pierwszego nurtu należy zaliczyć te badania, które dotyczą technologii otrzymywania nowych materiałów wraz z poznaniem ich podstawowych właściwości fizyko – chemicznych, natomiast do drugiego nurtu należy zaliczyć te badania, które dotyczą aplikacyjnych możliwości tych materiałów. Jedną z grup materiałów są materiały nadprzewodzące. Grupę materiałów nadprzewodzących stanowią nadprzewodniki „klasyczne” (głównie metale) oraz wysokotemperaturowe nadprzewodniki ceramiczne (HTS). W 2001 roku do grupy nadprzewodników „klasycznych” dołączył międzymetaliczny związek  $MgB_2$ . Informacja ta wywołała ogromne zainteresowanie tym materiałem z dwóch powodów:

- z punktu widzenia teoretycznego, ponieważ jest on nadprzewodnikiem o względnie wysokiej temperaturze krytycznej przejścia w stan nadprzewodzący ( $T_c \sim 39$  K),
- z punktu widzenia aplikacyjnego.

Obserwowane zainteresowanie nadprzewodzącym  $MgB_2$  sprawiło, że w obecnej pracy podjęto próby otrzymania skonsolidowanych drutów i prętów  $MgB_2$  oraz wyjaśnienia ich właściwości nadprzewodzących.

W przeglądzie literaturowym, w pierwszym etapie, omówiono zjawisko nadprzewodnictwa oraz wyjaśniono podstawowe właściwości materiałów będących w stanie nadprzewodzącym. Ponadto przeprowadzono krótką klasyfikację materiałów nadprzewodzących wraz z opisującymi je teoriami z uwzględnieniem teorii BCS, która w dość dobry sposób wyjaśnia mechanizm powstawania tego zjawiska w  $MgB_2$ . W części zasadniczej przeglądu literaturowego przeprowadzono charakterystykę nadprzewodzącego  $MgB_2$ . Przedstawiono jego równowagi fazowe oraz właściwości krystalograficzne i nadprzewodzące. W drugim etapie omówiono sposoby otrzymywania  $MgB_2$  zarówno w postaci monokryształów jak i w postaci skonsolidowanych próbek polikrystalicznych. W oparciu o dokonany przegląd literatury stwierdzono, że jedną z najbardziej obiecujących technik jego otrzymywania w postaci taśm i drutów, jest technika *Powder-In-Tube (PIT)*. W swojej tradycyjnej formie technika ta wymaga stosowania obróbki mechanicznej i cieplnej (spiekania) współosiowych metalowych rurek zawierających w swoim wnętrzu materiał wyjściowy. Taka procedura wymaga aby materiały z których wykonane są metalowe rurki charakteryzowały się dużą wytrzymałością mechaniczną. Jednak w praktyce większość

metalowych rurek wykazuje słabą odporność na proces formowania oraz łatwo reaguje z proszkiem  $MgB_2$  umieszczonym w ich wnętrzu. To z kolei prowadzi do powstawania licznych obcych faz wewnątrz  $MgB_2$ , które powodują znaczne obniżenie wartości jego nadprzewodzących charakterystyk. Ze względu na wymienione problemy konieczna wydawała się modyfikacja tej techniki.

W związku z tym w obecnej pracy podjęto próby otrzymania drutów  $MgB_2$  tradycyjną techniką *PIT* oraz prętów  $MgB_2$  zmodyfikowaną techniką *PIT* z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową. Przeprowadzone próby mają na celu porównanie jakości otrzymanych próbek. Przypuszcza się, że sposób konsolidacji proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową pozwoli na otrzymanie w szybki sposób dobrze skonsolidowanego  $MgB_2$  z pominięciem dalszych etapów obróbki mechanicznej i cieplnej (tj.: przeciągania, wygrzewania bądź spiekania).

## **II. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA**

## 6. Teza i cele badań

W oparciu o dokonany przegląd literatury na temat sposobów otrzymywania  $MgB_2$  zarówno w postaci mono- jak i polikrystalicznej oraz jego właściwości w obecnej pracy przyjęto tezę:

*Możliwe jest otrzymanie w szybki sposób dobrze skonsolidowanego polikrystalicznego  $MgB_2$  charakteryzującego się dobrymi właściwościami nadprzewodzącymi z pominięciem procesu przeciągania i spiekania typowego dla tradycyjnej techniki PIT poprzez zastosowanie konsolidacji zdyspergowanego (sproszkowanego)  $MgB_2$  metodą wybuchową.*

Do sprawdzenia powyższej tezy w pracy przyjęto następujące cele badawcze:

1. Otrzymanie drutów  $MgB_2$  tradycyjną techniką PIT z wykorzystaniem procesu *ex-situ*.
2. Otrzymanie prętów  $MgB_2$  zmodyfikowaną techniką PIT z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową z wykorzystaniem procesu *ex-situ*.
3. Określenie optymalnych warunków konsolidacji proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową poprzez przeanalizowanie postaci zastosowanego materiału wyjściowego, użytych metalowych rurek oraz użytych materiałów wybuchowych (ciśnień) celem ustalenia ich wpływu na charakterystyki niskotemperaturowe otrzymanych prętów  $MgB_2$ .
4. Scharakteryzowanie mikrostruktury otrzymanych tradycyjną techniką PIT drutów oraz otrzymanych zmodyfikowaną techniką PIT z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową prętów  $MgB_2$  z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej.
5. Określenie składu fazowego rdzeni drutów  $MgB_2$  otrzymanych tradycyjną techniką PIT oraz rdzeni prętów  $MgB_2$  otrzymanych zmodyfikowaną techniką PIT z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową za pomocą badań rentgenowskich.
6. Określenie metodą Rietvela ilościowego udziału faz oraz parametrów sieciowych faz ujawnionych w rdzeniach  $MgB_2$  otrzymanych drutów i prętów.

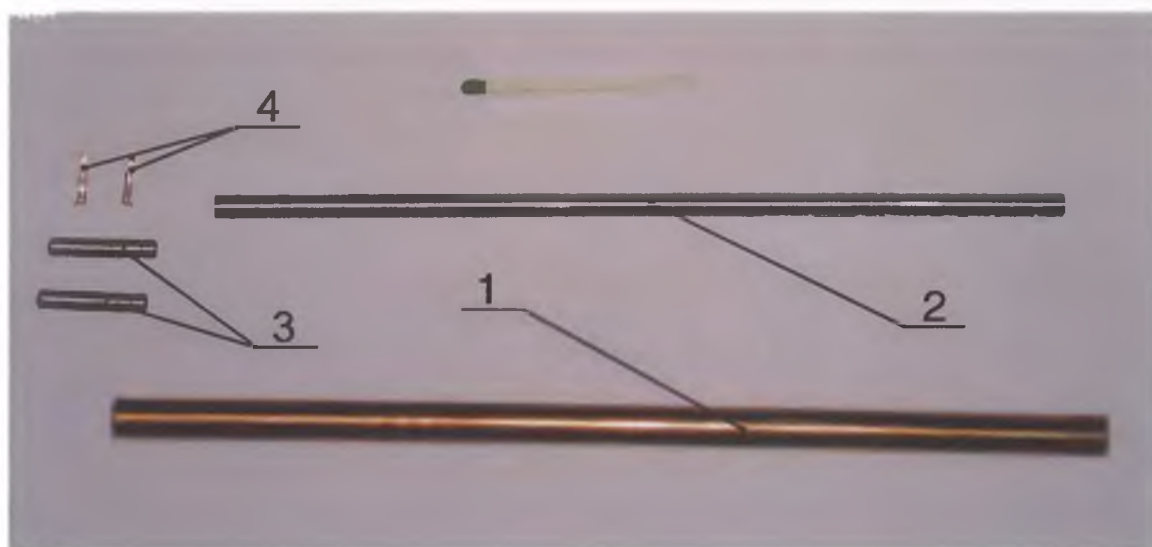
7. Określenie temperatury krytycznej  $T_c$  otrzymanych drutów i prętów  $MgB_2$  na podstawie pomiaru AC podatności  $\chi$ .
8. Wyznaczenie krytycznych gęstości prądu  $J_c$  drutów i prętów  $MgB_2$  na podstawie krzywych namagnesowania  $M = f(H)$ .
9. Określenie typu przewodnictwa na podstawie pomiaru termosiły  $S$ .
10. Porównanie wyników pomiarowych uzyskanych dla prętów  $MgB_2$  otrzymanych zmodyfikowaną techniką *PIT* z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową z odpowiednimi wynikami pomiarowymi uzyskanymi dla drutów  $MgB_2$  otrzymanych tradycyjną techniką *PIT*.



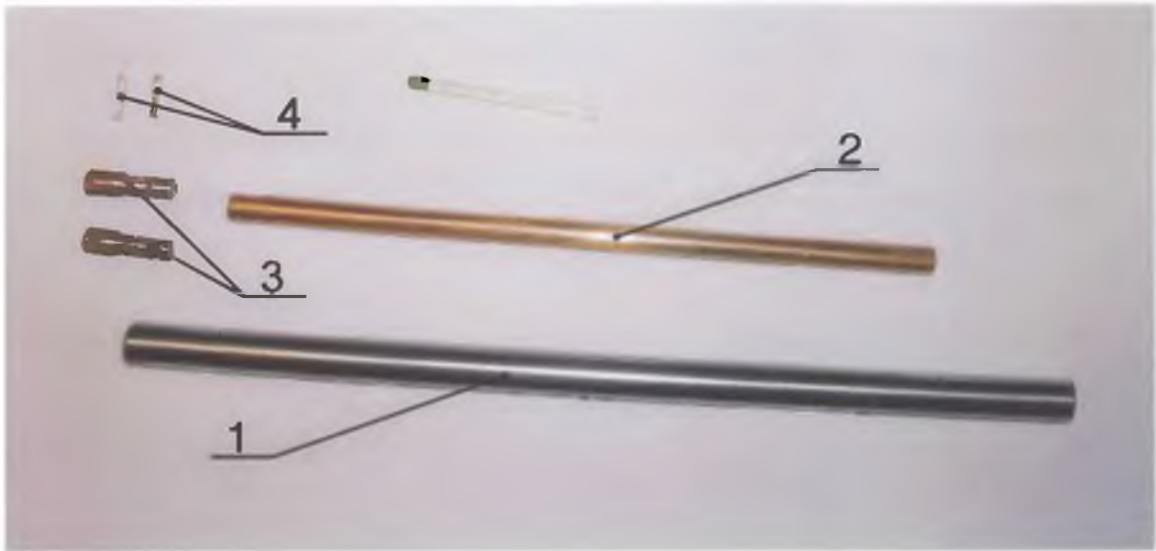
## 7. Materiał i metodyka badań

### 7.1 Materiały użyte w eksperymentach

W procesie otrzymywania nadprzewodzących drutów i prętów  $MgB_2$  użyto współosiowych układów metalowych rurek [282]. W pierwszym przypadku zastosowano układy dwóch współosiowych metalowych rurek z zewnętrzną rurką z miedzi, wewnątrz której umieszczano rurkę z żelaza (Rys. 27). W drugim przypadku zastosowano współosiowe układy dwóch rurek z zewnętrzną rurką ze stali węglowej wewnątrz której umieszczano rurkę z miedzi (Rys. 28). Rodzaj materiału rurek, czystość jak i ich średnice zestawiono w tabelach 4 – 6. Jako materiału wyjściowego użyto komercyjnie dostępnego proszku  $MgB_2$  firmy Alfa Aesar o rozmiarze ziaren – 325 mesh. Wybór użytego materiału wyjściowego jak i metalowych rurek, wewnątrz których umieszczano proszek  $MgB_2$  ustalono w oparciu o dokonany przegląd literatury.



Rys. 27. Makrofotografia pierwszego układu rurek wykorzystanego do otrzymywania drutów i prętów  $MgB_2$ ; gdzie: 1 – zewnętrzna rurka z miedzi, 2 – wewnętrzna rurka z żelaza, 3 – korki z żelaza do zamknięcia rurki z żelaza, 4 – bolce do zablokowania korków.



Rys. 28. Makrofotografia drugiego układu rurek wykorzystanego do otrzymywania drutów i prętów  $MgB_2$ ; gdzie: 1 – zewnętrzna rurka ze stali, 2 – wewnętrzna rurka z miedzi, 3 – korki z miedzi do zamknięcia rurki z miedzi, 4 – bolce do zablokowania korków.

**Tabela 4.** Zestawienie metalowych rurek użytych do otrzymywania drutów  $MgB_2$

	Materiał rurki	Średnica zewnętrzna	Średnica wewnętrzna	Długość	Czystość	Firma
pierwszy układ rurek	Miedź (Cu) rurka zewnętrzna	7 mm	4,75 mm	180 mm	99,9 %	GoodFellows
	Żelazo (Fe) rurka wewnętrzna	4,7 mm	4 mm	165 mm	99,5 %	GoodFellows
drugi układ rurek	Stal (Stal) rurka zewnętrzna	7 mm	6,15 mm	170 mm	99,5 %	GoodFellows
	Miedź (Cu) rurka wewnętrzna	6,1 mm	4,93 mm	155 mm	99,9 %	GoodFellows

**Tabela 5.** Zestawienie metalowych rurek użytych do otrzymywania prętów  $MgB_2$  z wykorzystaniem materiału wyjściowego w postaci proszku  $MgB_2$

	Materiał rurki	Średnica zewnętrzna	Średnica wewnętrzna	Długość	Czystość	Firma
pierwszy układ rurek	Miedź (Cu) rurka zewnętrzna	7 mm	4,75 mm	185 mm	99,9 %	GoodFellows
	Żelazo (Fe) rurka wewnętrzna	4,7 mm	4 mm	160 mm	99,5 %	GoodFellows
drugi układ rurek	Stal (Stal) rurka zewnętrzna	9,8 mm	6,4 mm	215 mm	99,5 %	GoodFellows
	Miedź (Cu) rurka wewnętrzna	6,35 mm	4,93 mm	160 mm	99,9 %	GoodFellows

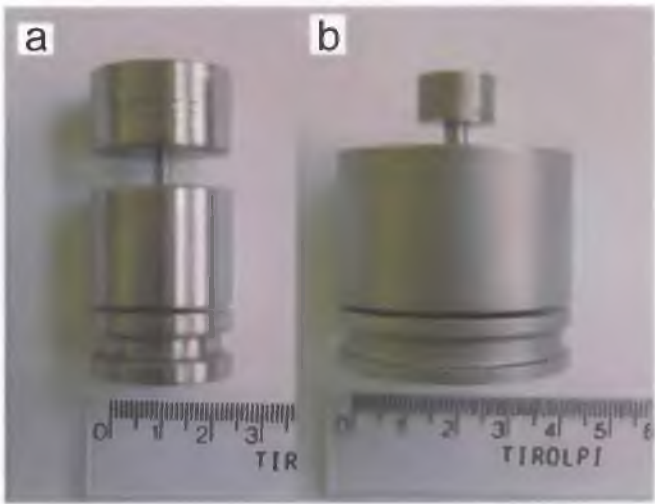
**Tabela 6.** Zestawienie metalowych rurek użytych do otrzymywania prętów  $MgB_2$  z wykorzystaniem materiału wyjściowego w postaci tabletek  $MgB_2$

	Materiał rurki	Średnica zewnętrzna	Średnica wewnętrzna	Długość	Czystość	Firma
pierwszy układ rurek	Miedź (Cu) rurka zewnętrzna	7 mm	4,75 mm	180 mm	99,9 %	GoodFellows
	Żelazo (Fe) rurka wewnętrzna	4,7 mm	4 mm	165 mm	99,5 %	GoodFellows
drugi układ rurek	Stal (Stal) rurka zewnętrzna	8,4 mm	6,4 mm	215 mm	99,5 %	GoodFellows
	Miedź (Cu) rurka wewnętrzna	6,35 mm	4,93 mm	160 mm	99,9 %	GoodFellows

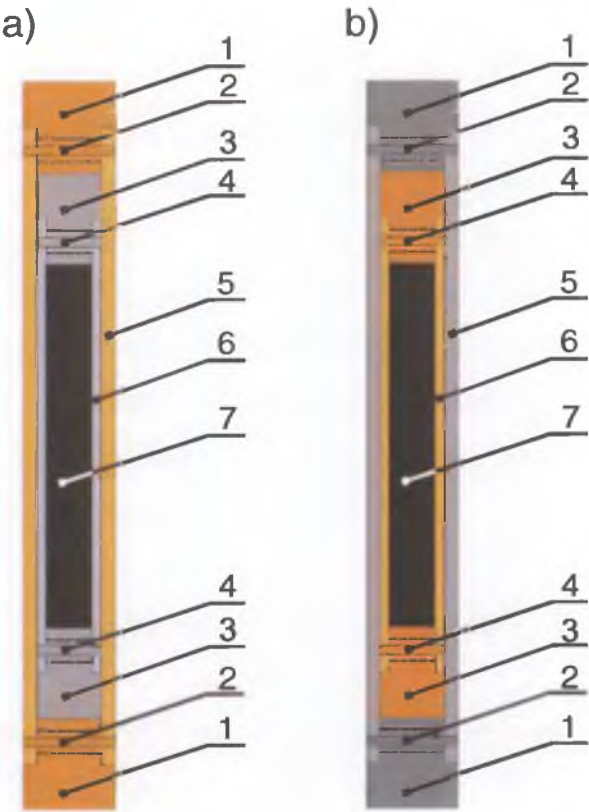
## **7.2. Otrzymywanie drutów $MgB_2$ techniką PIT**

### **7.2.1. Procedura napełniania rurek**

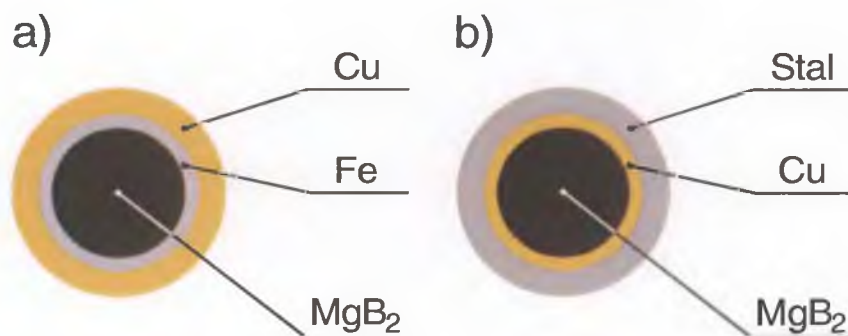
W procesie otrzymywania drutów  $MgB_2$  materiał wyjściowy umieszczano w metalowych rurkach z Fe i Cu. Celem wstępnego zagęszczenia, proszek  $MgB_2$ , przed umieszczeniem wewnątrz metalowych rurek prasowano w tabletki. Do prasowania proszku  $MgB_2$  w tabletki użyto matryc wykonanych ze stali nierdzewnej. W związku z zastosowaniem wewnętrznych rurek z Cu i Fe o różnych średnicach wewnętrznych, do prasowania proszku  $MgB_2$  wykorzystano dwie matryce, jedną z otworem o średnicy 3 mm, a drugą z otworem o średnicy 4 mm (Rys. 29). Prasowania proszku  $MgB_2$  w tabletki wykonano ręcznie w powietrzu, uzyskując ciśnienie prasowania rzędu 6,94 oraz 3,91 MPa, odpowiednio dla matrycy o średnicy 3 i 4 mm. Stosowanie wyższych ciśnień prasowania, prowadziło do uszkodzenia wypraski (tabletki) przy jej wyjmowaniu z matrycy. Po procesie prasowania, otrzymane tabletki  $MgB_2$  umieszczano w metalowych rurkach. W pierwszym przypadku tabletki  $MgB_2$  umieszczano w rurkach z Fe, w drugim przypadku tabletki  $MgB_2$  umieszczano w rurkach z Cu. Umieszczanie tabletek proszku  $MgB_2$  w rurkach przeprowadzano ręcznie w atmosferze otoczenia. Po napełnieniu rurki z Fe zamykano korkami z żelaza, z kolei rurki z Cu zamykano korkami z miedzi. Celem mechanicznego wzmocnienia napełnione tabletkami proszku  $MgB_2$  rurki z Fe i Cu umieszczano współosiowo w dodatkowych rurkach. Rurki z Fe umieszczano wewnątrz rurek z Cu, które zamykano korkami miedzianymi, z kolei rurki z Cu umieszczano wewnątrz rurek stalowych, które zamykano korkami stalowymi. Celem zabezpieczenia rurek przed otwarciem w procesie przeciągania, korki zamykające rurki, dodatkowo zablokowano bolcami. W ten sposób otrzymano podwójne układy rurek tj.: układy typu Cu/Fe/ $MgB_2$  oraz układy typu Stal/Cu/ $MgB_2$  z umieszczonym w ich wnętrzu  $MgB_2$  o długościach od 170 do 180 mm. Schematy układów współosiowych metalowych rurek wypełnionych materiałem wyjściowym oraz ich przekroje wzdłużne i poprzeczne pokazano na Rys. 30 i 31.



Rys. 29. Matryce użyte do otrzymywania tabletek  $MgB_2$ ; gdzie: a) matryca o średnicy 3 mm, b) matryca o średnicy 4 mm.



Rys. 30. Schemat układu współosiowych rurek z  $MgB_2$ ; gdzie: a) 1 – korek z miedzi, 2 – blokada korka, 3 – korek z żelaza, 4 – blokada korka, 5 – rurka zewnętrzna z miedzi, 6 – rurka wewnętrzna z żelaza, 7 – proszek  $MgB_2$ /tabletki proszku  $MgB_2$ , b) 1 – korek ze stali, 2 – blokada korka, 3 – korek z miedzi, 4 – blokada korka, 5 – rurka zewnętrzna ze stali, 6 – rurka wewnętrzna z miedzi, 7 – proszek  $MgB_2$  lub tabletki  $MgB_2$ .



Rys. 31. Przekroje poprzeczne rurek napełnionych proszkiem lub tabletkami  $MgB_2$ ; gdzie: a) rurka zewnętrzna z miedzi, rurka wewnętrzna z żelaza,  $MgB_2$ , b) rurka zewnętrzna ze stali węglowej, rurka wewnętrzna z miedzi,  $MgB_2$ .

### 7.2.2. Przebieg procesu ciągnięcia

Celem uzyskania dobrze zagęszczonego proszku  $MgB_2$  otrzymane układy rurek poddawano procesowi przeciągania w druty. Druty wykonano w Śląskich Zakładach Lin i Drutów „Linodrut” w Zabrzu. Proces przeciągania rurek w druty był procesem wielostopniowego ciągnięcia przeprowadzonym na ciągarce ławowej. Proces ten odbywał się na zimno bez użycia smarów. Proces ciągnięcia oprócz uzyskania odpowiednich średnic dla drutów umożliwił uzyskanie maksymalnie zagęszczonego proszku  $MgB_2$  o gęstości zbliżonej do wartości teoretycznej. W trakcie przebiegu procesu wielostopniowego ciągnięcia oba układy rurek ulegały deformacji, a w kilku przypadkach druty uległy rozerwaniu.

W wyniku ciągnięcia układu rurek Cu/Fe/ $MgB_2$ , kolejno uzyskiwane średnice wynosiły odpowiednio:

7 mm → 6,50 mm → 6 mm → 5,50 mm → 5 mm → 4,65 mm → 4,36 mm → 4 mm → 3,8 mm → 3,5 mm.

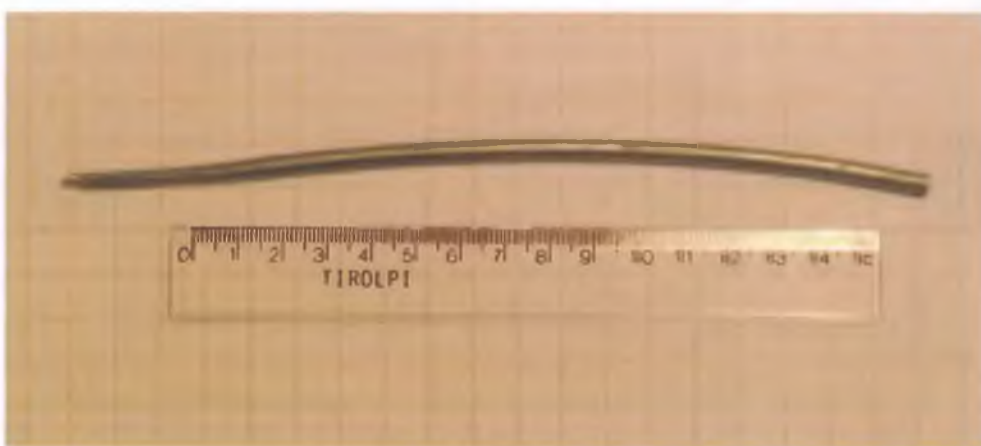
Z kolei dla układu rurek Stal/Cu/ $MgB_2$ , kolejno uzyskiwane średnice wynosiły:

7 mm → 6,50 mm → 6 mm → 5,50 mm → 5 mm → 4,65 mm → 4,36 mm

Po procesie przeciągania otrzymano dwa druty typu Cu/Fe/ $MgB_2$  i Stal/Cu/ $MgB_2$  o średnicy i długości równej odpowiednio 3,5 mm i 417 mm oraz 4,36 mm i 195 mm (Rys. 32, 33).



Rys. 32. Makrofotografia drutu Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>.



Rys. 33. Makrofotografia drutu Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>.

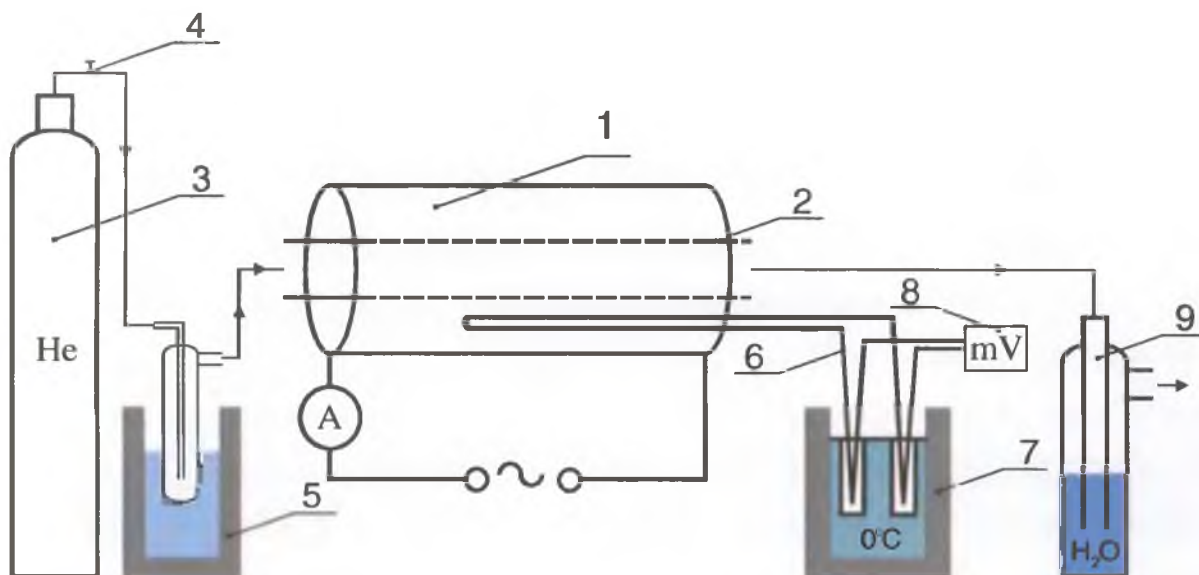
### 7.2.3. Przebieg procesu spiekania drutów MgB<sub>2</sub>

Tak otrzymane druty pocięto poprzecznie do osi na odcinki o długości 32 mm przy pomocy piły Struers Accutom-50 i poddano obróbce cieplnej w temperaturze  $T = 750^{\circ}\text{C}$  oraz  $850^{\circ}\text{C}$ .

Spiekanie drutów MgB<sub>2</sub> prowadzono w rurowym piecu oporowym w atmosferze He czystości 6N firmy Linde z regulacją temperatury za pomocą zmiany wartości mocy pieca. Schemat użytego układu grzejnego przedstawiono na Rys. 34. Wewnątrz rurowego oporowego pieca umieszczona była rura kwarcowa, w której układano próbki przeznaczone do wygrzewania. Po uzyskaniu żądanej wartości temperatury w piecu, rurę kwarcową z umieszczonymi w jej wnętrzu próbkami wprowadzano do strefy grzania. Pomiar temperatury odbywał się przy pomocy termopary z termoelementem PtRh-Pt (90%Pt, 10%Rh)-Pt, umieszczonym we wnętrzu pieca. Wartość SEM termopary odczytywano na cyfrowym multimetrze typu V545. Przepływ gazu wynosił od 150 do 200 cm<sup>3</sup>/min i był regulowany



przy użyciu regulatora masowego przepływu typu ERG 1000 z cyfrowym regulatorem ERG 1M. Chłodzenie układu realizowano poprzez odłączenie dopływu zasilania pieca i wyciągnięcie rury kwarcowej z drutami ze strefy grzania.



Rys. 34. Schemat układu grzejnego; gdzie: 1 – rurowy piec oporowy, 2 – rura kwarcowa, 3 – butla z helem, 4 – regulator masowego przepływu, 5 – wymrażarka  $L_{N_2}$ , 6 – termopara, 7 – złącza odniesienia, 8 – miliwoltomierz MT 100, 9 – płuczka.

Spiekanie drutów prowadzono w dwóch temperaturach. W pierwszym przypadku proces spiekania prowadzono w temperaturze  $T = 750 \pm 1^\circ\text{C}$ , w drugim przypadku proces spiekania odbywał się w temperaturze  $T = 850 \pm 1^\circ\text{C}$ . Całkowity czas obróbki cieplnej w obydwu przypadkach wynosił 1h.

Druty spiekane w temperaturze  $T = 750^\circ\text{C}$  oznaczono symbolem dCu/Fe/ $MgB_2$ 7 i dStal/Cu/ $MgB_2$ 7, z kolei druty spiekane w temperaturze  $T = 850^\circ\text{C}$  oznaczono symbolem dCu/Fe/ $MgB_2$ 8 i dStal/Cu/ $MgB_2$ 8. Zaproponowana nomenklatura związana jest z zastosowanymi układami rurek (Rys. 31a, b).



### **7.3. Otrzymywanie prętów $MgB_2$ techniką PIT z zastosowaniem konsolidacji proszku $MgB_2$ metodą wybuchową**

#### **7.3.1. Procedura napełniania rurek**

W procesie otrzymywania prętów  $MgB_2$ , podobnie jak w procesie otrzymywania drutów  $MgB_2$ , wykorzystano komplety rurek z Fe i Cu, różniących się średnicami [283, 284]. W pierwszym przypadku rurki z Fe i Cu napełniano proszkiem  $MgB_2$ , w drugim przypadku rurki z Fe i Cu napełniano tabletkami proszku  $MgB_2$ . Tabletki proszku  $MgB_2$  otrzymano z wykorzystaniem matryc użytych do uzyskania tabletek w procesie otrzymywania drutów  $MgB_2$ . Proces napełniania rurek proszkiem i tabletkami  $MgB_2$  prowadzono ręcznie w powietrzu. Napełnione materiałem wyjściowym rurki z Fe zamykano korkami z żelaza, a rurki z Cu zamykano korkami miedzianymi. Celem mechanicznego wzmocnienia tak otrzymane rurki z Fe i Cu umieszczano w dodatkowych rurekach. Rurki z Fe umieszczano w rurekach z Cu, które następnie zamykano korkiem z miedzi, z kolei rurki z Cu umieszczano wewnątrz rurek stalowych, które zamykano korkiem stalowym. W obu przypadkach korki zamykające rurki zewnętrzne zablokowano bolcami celem zabezpieczenia rurek przed rozszczelnieniem. Schemat układu współosiowych metalowych rurek z materiałem wyjściowym pokazano na Rys. 30.

Otrzymane w ten sposób podwójne układy rurek typu Cu/Fe/ $MgB_2$  oraz Cu/Fe/ $MgB_2$  wypełnionych materiałem wyjściowym poddano konsolidacji metodą wybuchową o odpowiednio dobranej prędkości fali detonacyjnej [285, 286].

#### **7.3.2. Konsolidacja proszku $MgB_2$ metodą wybuchową**

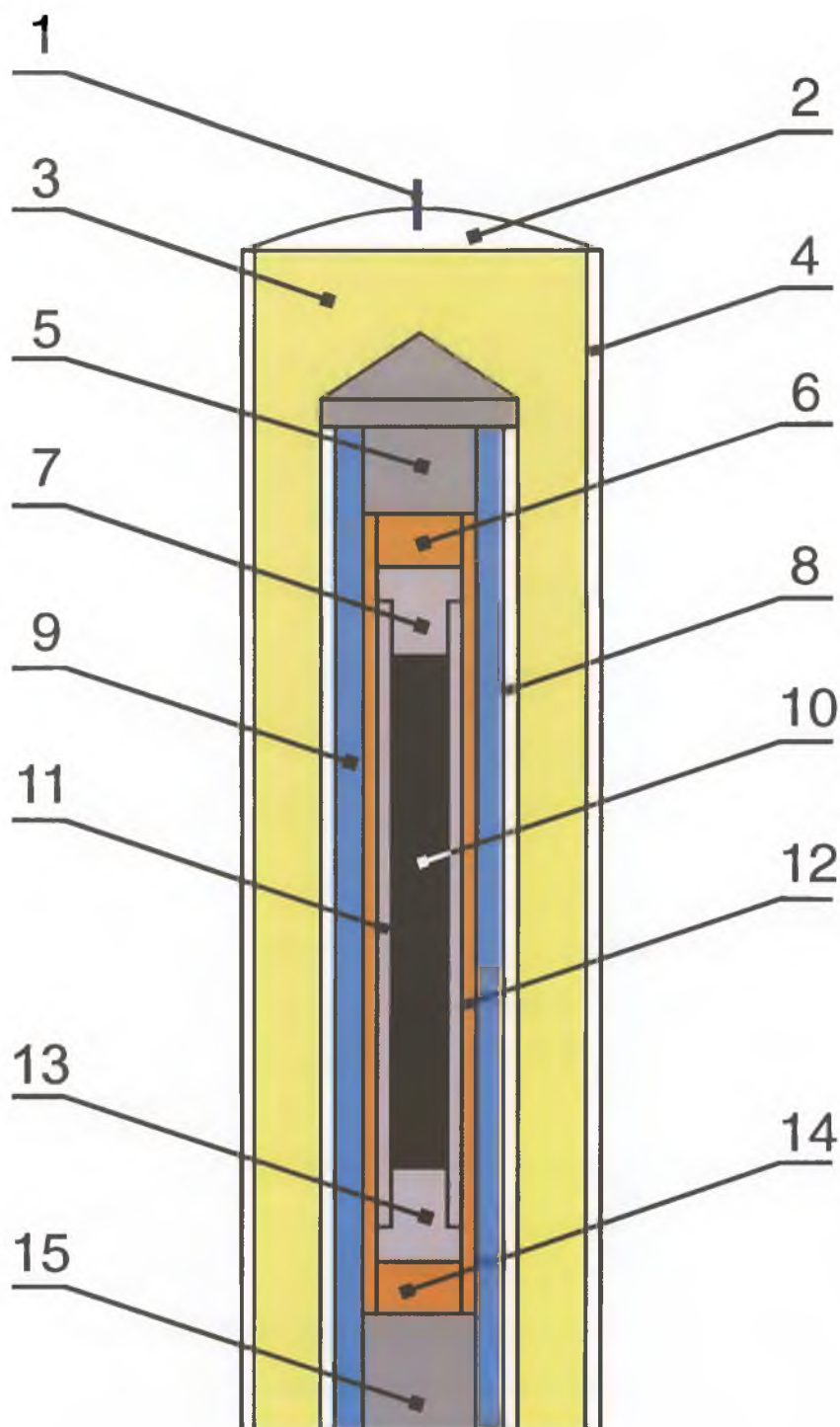
Konsolidacja metodą wybuchową jest jednostopniowym procesem zagęszczania i łączenia cząstek. Dochodzi do niej w wyniku detonacji materiału wyjściowego, który oddzielony jest od rurek ze skonsolidowanym  $MgB_2$ , pojemnikiem z wodą. W wyniku tego procesu, pod wpływem procesów adhezji, zgrzewania tarcowego, lokalnego stapiania i szybkiego chłodzenia powstają lite obszary. Jak podają Szewczak i in. [287] konsolidacja metodą wybuchową dokonuje się podczas przejścia fali uderzeniowej poprzez porowate medium i związane jest z:

- odkształceniem i zderzaniem cząstek proszku z wysoką prędkością, wypełnianie pustek, zniszczenie warstwy tlenowej na cząstkach proszku, grzanie i stapianie materiału przy powierzchni cząstek, dociskanie a następnie łączeniem cząstek proszku
- fragmentacją cząstek, wypełnianiem pustek, oczyszczaniem powierzchni, preferencyjnym grzaniem powierzchni cząstek prowadzącym do stapiania i łączenia lub tylko do łączenia dyfuzyjnego.

Pierwszy mechanizm odnosi się do głównie do metali i stopów, natomiast drugi występuje w przypadku konsolidacji proszków materiałów ceramicznych.

Konsolidację metodą wybuchową prowadzono wykorzystując cylindryczny układ wybuchowy w wariantcie typu zaciskowego *Single-Tube Setup* [288]. Schemat układu do konsolidacji  $MgB_2$  metodą wybuchową przedstawiono na Rys. 35. Rurki 1– i 2Cu/Fe oraz 1– i 2Stal/Cu z materiałem wyjściowym zamknięte korkiem z żelaza (7) i miedzi (13) umieszczono w osi dwóch cylindrów z PCV (4, 8). Jeden cylinder z PCV wypełniono wodą (9) drugi cylinder z PCV wypełniono materiałem wybuchowym (3). Wprowadzenie do układu wybuchowego dodatkowego medium w postaci wody, pomiędzy rurki z  $MgB_2$  a materiał wybuchowy, ma na celu ujednolicienie warunków obciążenia i osłabienia niepożądanych efektów towarzyszących zdejmowaniu obciążenia. Dodatkowo w górnej i dolnej części układu rurek (5, 15) umieszczono stalowy walec. W dolnej części układu stalowy walec pełni rolę łapacza pędu, w celu osłabienia rozciągającego działania fali odciążenia. Detonację ładunku wybuchowego pobudzono zapalnikiem elektrycznym (1) i generatorem fali płaskiej (2), a do pomiaru szybkości detonacji służyły czujniki zwarciove umieszczone w ładunku wybuchowym. Konsolidację proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową przeprowadzono w Zakładzie Materiałów Wybuchowych na Wydziale Mechatroniki Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

Obciążenie wybuchowe rurek z materiałem wyjściowym przeprowadzono w dwóch wariantach. W pierwszym wariantcie rurki Cu/Fe/ $MgB_2$  i Stal/Cu/ $MgB_2$  z materiałem wyjściowym w postaci proszku poddano podwójnemu obciążeniu przy zastosowaniu dwóch materiałów wybuchowych W1, a następnie W2 różniących się prędkością detonacji, w celu stopniowego zwiększenia gęstości i uniknięcia pęknięć prasowanego proszku (obciążenie wybuchowe przy ciśnieniu 8 i 15 GPa).



Rys. 35. Schemat układu wykorzystanego do konsolidacji proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową; gdzie: 1 – zapalnik, 2 – generator fali płaskiej, 3 – materiał wybuchowy, 4 – rura PCV, 5 – stalowy walec, 6 – korek miedziany (stalowy), 7 – korek żelazny (miedziany), 8 – rura PCV, 9 – woda, 10 – konsolidowana próbka, 11 – rurka żelazna (miedziana), 12 – rurka miedziana (stalowa), 13 – korek żelazny (miedziany), 14 – korek miedziany (stalowy), 15 – łączak pędu.

W drugim wariancie kolejny układ rurek  $Cu/Fe/MgB_2$  i  $Stal/Cu/MgB_2$  wypełnionych materiałem wyjściowym w postaci tabletek proszku  $MgB_2$  obciążono dwukrotnie materiałem wybuchowy W2 (dwukrotne obciążenie wybuchowe przy ciśnieniu 15 GPa). Użyte materiały wybuchowe i parametry obciążenia wybuchowego przedstawiono w tabeli 7.

**Tabela 7.** Materiały wybuchowe i parametry zastosowanego obciążenia wybuchowego

Oznaczenie materiału wybuchowego	Rodzaj materiału wybuchowego	Prędkość detonacji	Ciśnienie	Temperatura w prasowanej próbce	Czas
W1	Ammonal z 2% dodatkiem Al	2350 m/s	8 GPa	500°C	kilka $\mu s$
W2	Watex z 10% dodatkiem Al	4000 m/s	15 GPa	750°C	kilka $\mu s$

Do oceny ciśnienia wybuchu i temperatury wykorzystano model stacjonarnej konfiguracji falowej opisany w pracy [289]. Zastosowanie powyższego modelu wymaga m. in. znajomości adiabaty uderzeniowej obciążonego materiału. Z braku adiabaty uderzeniowej dla fazy międzymetalicznej  $MgB_2$  do obliczeń przyjęto adiabatę teoretyczną dla indywidualnych pierwiastków tj. dla Mg i B.

Po konsolidacji metodą wybuchową otrzymano układy prętów (Rys. 36, 37). Pręty otrzymane z wykorzystaniem proszku  $MgB_2$  jako materiału wyjściowego po obciążeniu wybuchowym przy ciśnieniu 8 i 15 GPa oznaczono symbolem  $1Cu/Fe/MgB_2$  i  $1Stal/Cu/MgB_2$ . Z kolei pręty otrzymane z wykorzystaniem tabletek  $MgB_2$  jako materiału wyjściowego po dwukrotnym obciążeniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa oznaczono symbolem  $2Cu/Fe/MgB_2$  i  $2Stal/Cu/MgB_2$ . Zastosowane oznaczenie związane jest z zastosowanym układem rurek (Rys. 31a, b).



Rys. 36. Makrofotografia prętów 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> oraz 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> otrzymanych po obciążeniu wybuchowym przy ciśnieniu 8 i 15 GPa.



Rys. 37. Makrofotografia prętów 2Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> oraz pręta 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> otrzymanych po dwukrotnym obciążeniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa.

### 7.3.3. Przebieg procesu wygrzewania prętów $MgB_2$

Po konsolidacji proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową, wybrane pręty poddawano obróbce cieplnej. Proces wygrzewania prętów  $MgB_2$  prowadzono wykorzystując w tym celu układ grzejny opisany w punkcie 6.3.3. Po osiągnięciu żądanej temperatury w piecu pręty otrzymane po konsolidacji metodą wybuchową umieszczone we wnętrzu rury kwarcowej, wprowadzano do strefy grzania. Proces wygrzewania prętów 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> oraz 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> odbywał się przy temperaturze  $T = 750 \pm 1^\circ C$  i  $T = 850 \pm 1^\circ C$ . Całkowity czas obróbki cieplnej wynosił 1h. Wszystkie eksperymenty prowadzono w atmosferze gazu ochronnego helu o czystości 6N i przepływach od 150 do 200 cm<sup>3</sup>/min. Pręty wygrzewane w

temperaturze  $750^{\circ}\text{C}$  oznaczono jako  $1\text{Cu/Fe/MgB}_27$  i  $1\text{Stal/Cu/MgB}_27$ , natomiast pręt wygrzewany w temperaturze  $850^{\circ}\text{C}$  oznaczono symbolem  $1\text{Cu/Fe/MgB}_28$ .

Celem wygrzewania prętów  $MgB_2$  po konsolidacji metodą wybuchową było zwiększenie gęstości konsolidowanej próbki  $MgB_2$ , a tym samym otrzymanie lepszych własności nadprzewodzących w porównaniu z drutami  $MgB_2$  oraz prętami  $MgB_2$  otrzymanymi bez wygrzewania [290 – 292] .

#### **7.4. Stosowane metody badań**

Druty  $MgB_2$  otrzymane techniką *PIT* oraz pręty  $MgB_2$  otrzymane techniką *PIT* z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową poddano kompleksowym badaniom za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, rentgenowskiej analizy fazowej oraz metod magnetycznych. Przeprowadzono także pomiar termosiły  $S$ . Za pomocą metody piknometrycznej wyznaczono również gęstość rdzeni  $MgB_2$ . Próbki do badań przygotowano w kilku etapach. W pierwszym etapie otrzymane druty i pręty pocięto poprzecznie i wzdłużnie do osi przy pomocy piły Struers Accutom-50. W drugim etapie pocięte w ten sposób próbki inkludowano w stopie Wooda a następnie szlifowano i polerowano mechanicznie na papierach ściernych o gradacji od 160 do 2000. Tak przygotowane próbki poddano badaniom metalograficznym. W następnym kroku druty i pręty poddano badaniom magnetycznym oraz pomiarom termosiły  $S$  i gęstości  $\rho$ . Do badań tych użyto rdzeni  $MgB_2$  (Rys. 38), które otrzymano poprzez usunięcie metalowych rurek.



Rys. 38. Przykładowe rdzenie skonsolidowanego  $MgB_2$  po usunięciu metalowych rurek.

Celem wyekstrahowania rdzeni  $MgB_2$  metalowe rurki usuwano mechanicznie. W dalszym etapie przeprowadzono badania XRD, które pozwoliły określić ilość i rodzaj występujących

faz w otrzymanych drutach i prętach  $MgB_2$ . Badania rentgenowskie przeprowadzono na próbkach w postaci proszku. Proces proszkowania rdzeni  $MgB_2$  odbywał się ręcznie w agatowym moździerzu.

Badania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego, badania rentgenowskie na dyfraktometrze firmy Philips oraz pomiary gęstości  $\rho$  przeprowadzono w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego. Z kolei badania niskotemperaturowe – magnetyczne oraz pomiary termosiły  $S$  przeprowadzono w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

#### **7.4.1. Obserwacje SEM**

Obserwacje metalograficzne przekrojów poprzecznych i wzdłużnych drutów i prętów przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego JOEL JSM 6480 z katodą wolframową stosując napięcie 20 kV. Zastosowanie metody skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) pozwoliło przeanalizować mikrostrukturę otrzymanych próbek.

#### **7.4.2. Badania rentgenowskie**

Dla próbek w postaci proszku badania rentgenowskie wykonano przy użyciu dyfraktometru firmy Philips model 1130/00 stosując lampę o anodzie miedzianej ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ), zasilanej prądem o natężeniu 20 mA przy napięciu 40 kV. Rejestracji dokonano metodą „step-scanningu” z krokiem  $0,05^\circ$  i czasem zliczania 4 sekund w zakresie kątowym  $2\theta$  od  $20^\circ$  do  $140^\circ$ . Taka rejestracja umożliwiła otrzymanie wiązki o szerokościątowej  $1^\circ$ .

W oparciu o otrzymane dyfraktogramy rentgenowskie przeprowadzono jakościową analizę fazową. Ponadto, otrzymane dane eksperymentalne posłużyły do wyznaczenia ilościowego udziału faz oraz wyznaczenia wartości parametrów sieciowych faz wchodzących w skład otrzymanych drutach i prętach  $MgB_2$ .

Do analizy otrzymanych dyfraktogramów zastosowano metodę Rietvelda. Głównym założeniem metody Rietvelda jest, aby w oparciu o otrzymane dyfraktogramy badanych materiałów móc precyzyjnie scharakteryzować ich strukturę krystaliczną. W zakresie pojęcia struktura zawierają się takie elementy jak: parametry sieciowe czy położenia atomów w

komórce elementarnej. Stosując metodę Rietvelda można również określić udział ilościowy faz wchodzących w skład badanego materiału.

Metoda Rietvelda wymaga rejestracji dyfraktogramów w możliwie jak najszerszym zakresie kątowym  $2\theta$ . Dane strukturalne (parametry komórki elementarnej, położenia atomów, parametry termiczne, tekstura) otrzymuje się metodą najmniejszych kwadratów, porównując kolejno punkt po punkcie dyfraktogram eksperymentalny z dyfraktogramem teoretycznym. Po kolejnych zmianach parametrów w procesie dopasowania dyfraktogramów następuje udokładnienie go z dyfraktogramem eksperymentalnym [293, 294]. Przyjmuje się wtedy, że otrzymane wartości obrazują optymalne parametry struktury materiałów.

Zastosowanie metody najmniejszych kwadratów – podstawowej funkcji dopasowywania dyfraktogramów wymaga utworzenia funkcji, która ma postać sumy ważonej kwadratów różnic między wartościami natężeń eksperymentalnych  $y_i$  i teoretycznych  $y_{ii}$  obliczonych na podstawie założonego modelu struktury. Sumowania dokonuje się dla wszystkich punktów dyfraktogramu eksperymentalnego i teoretycznego. Natężenie teoretyczne  $y_{ii}$  w  $i$ -tym punkcie dyfraktogramu oblicza się na podstawie założonego modelu struktury przez sumowanie składowych udziałów natężeń poszczególnych refleksów w sąsiedztwie położenia Bragga, z uwzględnieniem tła korzystając z zależności:

$$y_{ii} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 m_{hkl} G(\Delta\theta_{i,hkl}) PA + Y_i, \quad (10)$$

gdzie:  $s$  – czynnik skali,  $L_{hkl}$  – czynnik polaryzacyjny Lorentza,  $F_{hkl}$  – czynnik struktury,  $P$  – poprawka na obecność uprzywilejowanej orientacji krystalitów w próbce,  $G(\Delta\theta) = G(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$  – funkcja opisująca kształt linii dyfrakcyjnej o położeniu maksimum w punkcie  $2\theta_{hkl}$ ,  $A$  – czynnik absorpcji,  $Y_i$  – natężenie tła w  $i$ -tym punkcie.

Zastosowanie metody Rietvelda do ilościowej analizy fazowej było korzystniejsze w porównaniu z tradycyjnymi metodami, które wykorzystują niewielki zbiór natężeń refleksów dyfrakcyjnych. Ilościowa analiza fazowa przy użyciu metody Rietvelda oparta jest na zależności Hilla i Howarda [295]:

$$W_p = \frac{S_p(Z \cdot M \cdot V)}{\sum_{i=1}^n S_i(Z \cdot M \cdot V)_i} \cdot 100\%, \quad (11)$$

gdzie:  $W_p$  – zawartość procentowa fazy  $p$  w mieszaninie faz (% wag.),  $S$  – czynnik skali wyznaczony przy pomocy procedury Rietvelda,  $Z$  – liczba cząsteczek w komórce elementarnej,  $M$  – masa cząsteczkowa (w jednostkach masy atomowej),  $V$  – objętość komórki elementarnej (w Å<sup>3</sup>)



### **7.4.3. Pomiary magnetyczne**

Wartości temperatur krytycznych  $T_c$  jak i wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  określano odpowiednio na podstawie pomiarów zmiennoprądowych AC podatności magnetycznej  $\chi$  w funkcji temperatury  $T$  oraz na podstawie pomiaru namagnesowania  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$ .

Pomiary zmiennoprądowe AC podatności  $\chi$  otrzymanych drutów i prętów MgB<sub>2</sub> wykonano przy życiu susceptometru AC w zakresie temperaturowym od 2 do 50 K. Na podstawie otrzymanych krzywych określono wartość temperatury krytycznej  $T_c$  przejścia w stan nadprzewodzący oraz wartość temperatury przejścia  $T_{int}$  między ziarnami.

Do pomiaru pętli histerezy namagnesowania wykorzystano magnetometr SQUID. Pomiary prowadzono w zakresie pól do 5 Tesli, w temperaturze 4,1 K. Na podstawie otrzymanych danych obliczono krytyczne gęstości prądu  $J_c$  drutów i prętów MgB<sub>2</sub> oraz wykreślono zależność krytycznej gęstości prądu  $J_c$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  dla zbadanych próbek.

### **7.4.4. Pomiary termosiły**

Pomiary termosiły  $S$  otrzymanych drutów i prętów MgB<sub>2</sub> prowadzono w zerowym polu magnetycznym  $H$  w przedziale temperaturowym od temperatury pokojowej  $T$ , w której termosiła  $S$  osiąga wartość maksymalną do temperatury  $T$  w której termosiła  $S$  osiąga wartość zero.

Próbki do badań umieszczano między dwoma blokami z Cu, które połączono z elementami grzejnymi oraz precyzyjnie wykalibrowanymi platynowymi termometrami. Elementy grzejne utrzymywano w stałej, ale różniącej się między sobą temperaturze  $T$ , przez co pomiar termosiły  $S$  prowadzono w temperaturowym gradiencie  $\Delta T$ . Błąd całego pomiaru termosiły  $S$  określony został jako 0,2  $\mu V/K$  [296, 297]. Szczegóły techniki pomiaru termosiły  $S$  omówiono w pracach [296 – 298]. W oparciu o otrzymane krzywe  $S = f(T)$  określono znak termosiły  $S$ , charakter przebiegu oraz maksymalną jej wartość. oraz wyznaczono wartość.

Wyznaczono także wartość temperatury krytycznej  $T_c$  jak również wartość zależności  $\frac{dS}{dT}$ .

### **7.4.5. Pomiary gęstości**

Wartości gęstości  $\rho$  otrzymanych drutów i prętów  $MgB_2$  wyznaczano na podstawie pomiaru ich masy z wykorzystaniem piknometru wypełnionego alkoholem etylowym. Pomiar masy drutów i prętów  $MgB_2$  prowadzono w temperaturze pokojowej wykorzystując wagę analityczną typu WPS210/C/2. Dokładność pomiaru masy wynosiła 0,001 g. Piknometr jest szklanym naczyniem w kształcie kolby z dokładnie dopasowanym korkiem w środku którego znajduje się otwór pozwalający na wypłynięcie nadmiaru cieczy. Piknometr gwarantuje dokładny pomiar masy dzięki stałości objętości wypełniającego go ośrodka przy zachowaniu stałej temperatury  $T$ .

Otrzymane wartości gęstości  $\rho$  zawierają się w przedziale od 2,17 do 2,50 g/cm<sup>3</sup>. Otrzymana maksymalna wartość gęstości  $\rho = 2,50$  g/cm<sup>3</sup> stanowi 0,98 wartości teoretycznej gęstości  $MgB_2$ .

## **8. Technologie spiekania proszków $MgB_2$**

### **8.1. Wprowadzenie**

Otrzymywanie ceramiki, w tym także ceramiki nadprzewodzącej, polega na spiekaniu w wysokiej temperaturze proszku wstępnie zagęszczonego przez prasowanie. Siłą napędową procesu spiekania jest zmniejszenie energii układu, a w konsekwencji zagęszczenie materiału [299]. Do procesów pośrednich spiekania zalicza się zjawisko transportu materii, które obejmuje: dyfuzję powierzchniową, dyfuzję objętościową oraz transport przez fazę gazową poprzez odparowanie i kondensację [300, 301]. Proces spiekania stanowi bardzo ważną operację technologiczną pozwalającą na nadanie ceramice odpowiednich własności mechanicznych i funkcjonalnych. Dla materiałów ceramicznych wyróżnia się: wstępne spiekanie (otrzymanie wysoko reaktywnych półproduktów), wygrzewanie (likwidacja naprężeń, utleniania oraz dalszego wzrostu ziaren), a także spiekanie (przy  $0,66 \div 0,80 T_{top.}$ ) w fazie stałej i spiekanie z udziałem fazy ciekłej – celem dalszego, po prasowaniu, zagęszczenia materiału [301].

Dalsze zagęszczenie materiału w wyprasce celem nadania jej wyższych własności wytrzymałościowych prowadzi się w procesie spiekania, tak aby wytworzyć ceramikę o właściwościach nadprzewodzących, tzn. jednofazową, mającą ziarna skontaktowane elektrycznie i mechanicznie. Otrzymanie ceramiki nadprzewodzącej o takich właściwościach

funkcjonalnych stanowi decydujące kryterium skuteczności prasowania i spiekania. Według [302] podczas otrzymywania nadprzewodników ceramicznych centralne znaczenie mają granice ziaren. Jest to związane z możliwością transportu prądu, w tym nadprzewodzącego, przez kontakty ziaren. Wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  zależą od własności indywidualnych ziaren i ich granic – *granulometria*, oraz od sposobu ułożenia i skontaktowania ziaren – *mikrostruktura* i *steksturowanie*. Może się zdarzyć, że własności granulometryczne proszku mają związek z jego wytwarzaniem, w tym z kalcynacją prekursorów i syntezą przez spiekanie, to mikrostruktura bezpośrednio wynika z rodzaju użytego proszku oraz sposobu jego mechanicznego i termicznego zagęszczania.

Spiekanie proszków nadprzewodzących w fazie stałej nie pozwala otrzymać materiałów o dobrze zagęszczonej strukturze, a tym samym o dobrych właściwościach nadprzewodzących. W procesie spiekania proszków w fazie stałej tworząca się „siatka” połączeń ziaren nie jest wystarczająca do całkowitego transportu prądu i powoduje duże straty na granicach ziaren (tzw. weak links). Celem lepszego skontaktowania ziaren, ich uporządkowania i maksymalnego zagęszczenia dla proszków nadprzewodnikowych stosuje się liczne wersje spiekania z udziałem fazy ciekłej. W takim przypadku, jako materiału wyjściowego używa się różnych mieszanek, z odpowiednio dobranymi temperaturami spiekania. Podczas spiekania z udziałem fazy ciekłej składniki o wysokiej temperaturze topnienia reagują z niskotopliwą fazą ciekłą tworząc najpierw związki przejściowe, a następnie końcowy produkt stały. Podczas tego procesu faza ciekła po pierwsze, rozprzestrzenia się pomiędzy ziarnami stałymi tworząc dogodną drogę dla dyfuzji i, po drugie, prowadzi do wystąpienia efektu kapilarnego przyczyniając się w ten sposób do lepszego zagęszczenia materiału [303]. Istnieją także różne warianty procesu spiekania proszków nadprzewodnikowych materiałów z udziałem fazy ciekłej znane jako proces teksturowania, określany skrótem MTG (*Melt Texturing Growth*) [304 – 306]. Procesy te obejmują: ogrzanie materiału wyjściowego do temperatur wystąpienia fazy ciekłej, powolne ochłodzenie do wytworzenia krystalitów fazy nadprzewodzącej i dodatkowe wygrzewanie – dla utlenienia i likwidacji naprężeń. Podczas każdego etapu spiekania typu MTG dochodzi do szczególnych przemian fizykochemicznych, tj.: reakcji rozkładu perytektycznego z wytworzeniem fazy ciekłej, odwrócenie tej reakcji z wymuszeniem uporządkowanego wzrostu krystalitów fazy nadprzewodzącej w polu temperatur (lub innym), zarodkowanie oraz utlenienie materiału.

## **8.2. Otrzymywanie polikrystalicznego $MgB_2$ w postaci litej**

Z praktycznego punktu widzenia niezwykle ważne jest otrzymanie dobrze zagęszczonego nadprzewodzącego  $MgB_2$  charakteryzującego się przy tym wysoką temperaturą krytyczną  $T_c$  jak i wysokimi krytycznymi gęstościami prądu  $J_c$ . Od chwili odkrycia nadprzewodnictwa w  $MgB_2$ , podjęto szereg prób jego otrzymania w postaci skonsolidowanej (litej), stosując w tym celu różne techniki spiekania.

Pierwsze próby otrzymania  $MgB_2$  w postaci litej prowadzono wykorzystując w tym celu pierwiastki boru i magnezu [75, 307, 308]. Autorzy pracy [307] otrzymywanie skonsolidowanego  $MgB_2$  prowadzili w dwóch etapach. W pierwszym etapie mieszaninę wiórków magnezu oraz amorficznego proszku boru o sub-mikronowym rozmiarze ziaren prasowano w tabletki, które umieszczano w folii z tantalu. Tak przygotowany materiał umieszczano w łódkowym tyglu z  $Al_2O_3$ , który poddawano obróbce cieplnej. Proces wygrzewania prowadzono w atmosferze 95%Ar + 5%H<sub>2</sub> w temperaturze 600°C, 800°C i 900°C przez godzinę dla każdej temperatury. W drugim etapie, tak otrzymane próbki proszkowano, a następnie prasowano na gorąco przy temperaturze od 650 do 800°C i ciśnieniu równym 10 kbar w czasie od 1 do 5,5 godziny. Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że otrzymany  $MgB_2$  charakteryzuje się krytycznymi gęstościami prądu rzędu  $10^4$  A/cm<sup>2</sup> (25K, 1T). Kolejną próbę otrzymania skonsolidowanego  $MgB_2$  wykorzystując w tym celu amorficzny bor i lity magnez przeprowadzili autorzy pracy [97, 98]. Do otrzymania litego  $MgB_2$  zastosowano molibdenowy pojemnik, w którym na dnie umieszczano tabletki proszku B, a na nich lity Mg. Tak otrzymany układ wygrzewano w piecu z grzaniem oporowym. W związku z dużą prężnością par magnezu wynoszącą 8 bar w temperaturze 1400°C, podczas wygrzewania stosowano atmosferę Ar, którego ciśnienie wynosiło ~ 27 bar w temperaturze 1400°C. Na podstawie otrzymanych próbek ujawniono, że reakcja magnezu z borem zachodzi jedynie na granicy ich styku. Dodatkowo wykazano, że nie doszło do reakcji magnezu z molibdenowym pojemnikiem. Na tej podstawie stwierdzono, że proces wygrzewania może być prowadzony powyżej temperatury 1400°C celem otrzymania fazy  $MgB_2$  w całej objętości wsadu.

Autorzy prac [107, 108, 309] do otrzymania litego  $MgB_2$  wykorzystali tzw. metodę „*Solid State Reaction*”. W metodzie tej do otrzymania tabletek  $MgB_2$  wykorzystano amorficzny B i wysokiej czystości Mg [107]. Do mieszaniny boru z magnezem dodano nadwyżkę Mg celem uniknięcia jego strat podczas wygrzewania w wysokich temperaturach. W kolejnym etapie, otrzymane tabletki  $MgB_2$  umieszczono w folii z żelaza i wygrzewano

przy temperaturze 700 – 1000°C od 1 do 14 godzin. Cały proces wygrzewania prowadzono w atmosferze czystego Ar. W celach porównawczych zastosowano szeroki zakres temperatur i czasu spiekania. Okazało się, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu wygrzewania następuje wzrost ilości fazy MgO oraz rozrost ziaren fazy  $MgB_2$ . Pomiarów magnetycznych ujawniły, że tak otrzymane próbki charakteryzowały się krytyczną gęstością prądu  $J_c = 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (20 K, 0 T).

Podobne badania nad otrzymywaniem litego  $MgB_2$  prowadził Aswal i in. [309]. W pierwszym przypadku do otrzymania tabletek  $MgB_2$  wykorzystano mieszaninę proszków boru i magnezu. W drugim przypadku tabletki  $MgB_2$  otrzymano wykorzystując w tym celu stechiometryczną mieszaninę proszku boru i wiórek magnezu. Tak otrzymane tabletki umieszczano w tantalowej folii z nadwyżką Mg, a następnie wygrzewano w rurowym piecu. Tabletki wygrzewano w atmosferze argonu stosując temperatury od 650°C do 950°C oraz czasy spiekania do 4 godzin. Po procesie wygrzewania cały układ chłodzono w ciekłym azocie. Stwierdzono, że otrzymane próbki  $MgB_2$  charakteryzują się wysokimi krytycznymi gęstościami prądu  $J_c = 3.9 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (5.0 K, 1.0 T).

Kolejne próby otrzymywania litego  $MgB_2$  opisano w pracy [108]. Celem badań było określenie wpływu postaci i czystości boru na wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  otrzymanych próbek. Tabletki  $MgB_2$  otrzymywano ze stechiometrycznej mieszaniny krystalicznego proszku Mg oraz krystalicznego i amorficznego B o różnej czystości, które w kolejnym etapie zawijano w tantalową folię i wygrzewano przy temperaturze  $T = 900^\circ\text{C}$  w czasie 15 min. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, iż wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$   $MgB_2$  zależą od jakości użytego materiału wyjściowego oraz od odpowiedniego doboru warunków reakcji jego otrzymywania.

Innym sposobem otrzymywania litego  $MgB_2$  jest technika izostatycznego prasowania na gorąco (*Hot Isostatic Pressing - HIP*) [310]. Technika ta może być realizowana przy pomocy trzech cykli. Pierwszy cykl tzw. cykl „standardowy” polega na utrzymaniu niskiego ciśnienia podczas procesu wygrzewania, po którym następuje jednoczesny spadek temperatury i ciśnienia. Drugi cykl polega na izotermicznym uwalnianiu ciepła oraz cykl trzeci, znany pod nazwą DMCUP (*Dense Material Cooling Under Pressure*), polegający na otrzymaniu w układzie ciśnień rzędu 200 MPa przy maksymalnej temperaturze 1000°C w czasie 200 min., po którym następuje chłodzenie układu pod ciśnieniem. Najczęściej stosowanym cyklem techniki *HIP* jest cykl DMCUP [157, 311]. Technika ta łączy w sobie dwa procesy: proces ciśnieniowej konsolidacji materiału wyjściowego z jednoczesnym stopniowym wygrzewaniem. Taka procedura pozwala poprawić własności mechaniczne

otrzymanych próbek poprzez redukcję ich porowatości, co z kolei prowadzi do wzrostu wartości gęstości otrzymanego  $MgB_2$ . W metodzie tej proszek  $MgB_2$  prasowany jest izostatycznie na zimno pod ciśnieniem 5 kbar do gęstości równej 65% gęstości teoretycznej. Po procesie prasowania, otrzymany  $MgB_2$  zawijano w folię z tantalu. W kilku przypadkach jako dodatkowe zabezpieczenie zastosowano folię z Zr. Tak przygotowany wsad wygrzewano w pyreksowej ampule w próżni rzędu  $10^{-2}$  torr. Układ zastosowany w tej metodzie umożliwił redukcję naprężeń resztkowych związanych z gradientem temperatury oraz cieplnym niedopasowaniem pomiędzy składnikami. Stwierdzono, że tak otrzymany lity  $MgB_2$  charakteryzuje się dobrym łączeniem ziaren oraz wyjątkowo dobrymi właściwościami [312]. Podobne badania prowadził Shields i in. [156]. W procesie otrzymywania litego  $MgB_2$ , w pierwszym etapie otrzymał tabletki  $MgB_2$ , które następnie wygrzewał w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu 100 MPa w czasie 1,0 godziny. Otrzymane próbki charakteryzowały się dużą gęstością oraz dobrymi własnościami nadprzewodzącymi. W ostatnim czasie podjęto również próby otrzymania litego  $MgB_2$  techniką *HIP* z zastosowaniem wstępnego mielenia proszku  $MgB_2$  [313]. Stwierdzono, że otrzymany  $MgB_2$  z proszku po procesie mielenia charakteryzuje się wyższymi wartościami  $\mu_0 H_{irr}$  w odniesieniu do litego  $MgB_2$  otrzymanego z proszku bez mielenia.

Celem otrzymania dobrze skonsolidowanego  $MgB_2$  charakteryzującego się wysokimi wartościami  $T_c$  jak i  $J_c$  podjęto również próby jego otrzymania z wykorzystaniem techniki wysokich ciśnień [104, 314]. Do otrzymania próbek wykorzystano sześcienną prasę o wyglądzie kowadła. W pierwszym etapie komercyjnie dostępny proszek  $MgB_2$  po umieszczeniu w tyglu BN poddawano procesowi prasowania. W drugim etapie, otrzymane tabletki proszku  $MgB_2$  poddawano procesowi wygrzewania. W pierwszym wariantcie próbki wygrzewano przez 2 godziny przy temperaturze  $T$  równej  $775^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  i  $1250^\circ\text{C}$  i ciśnieniu 3.5 GPa [104, 315]. W drugim wariantcie próbki wygrzewano przez godzinę przy temperaturze  $T$  równej  $950^\circ\text{C}$  i ciśnieniu 35 kbar [316]. W trzecim wariantcie próbki wygrzewano w czasie od 1 – 2 godzin przy temperaturze od  $900^\circ\text{C}$  do  $1000^\circ\text{C}$  i ciśnieniu rzędu 3 – 4 GPa [315]. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że próbki otrzymane z wykorzystaniem wysokich ciśnień są dobrze skonsolidowane i charakteryzują się dobrymi własnościami, przy czym w przypadku wygrzewania próbek w temperaturze  $T = 1250^\circ\text{C}$  [104] stwierdzono pojawienie się fazy  $MgB_4$ . Próby otrzymania litego  $MgB_2$  z wykorzystaniem techniki wysokich ciśnień z wykorzystaniem tygla z Au podjęli autorzy pracy [314, 315]. W celach porównawczych część próbek prasowano na zimno pod ciśnieniem 3 GPa, natomiast część próbek po procesie prasowania dodatkowo

poddano procesowi wygrzewania przez 2 godziny przy temperaturze od 500°C do 950°C. Autorzy pracy [314] stwierdzili, że najkorzystniejszą temperaturą wygrzewania jest temperatura 800°C, która poprawia właściwości magnetyczne otrzymanego  $MgB_2$ .

Próby otrzymania  $MgB_2$  w postaci litej z zastosowaniem techniki *Self-propagating High-Temperature Synthesis (SHS)* przeprowadził Przybylski i in. [317, 318]. Technika *SHS* polega na wykorzystaniu syntezy zachodzącej w wyniku samorzutnej reakcji egzotermicznej w mieszaninie  $Mg + 2B$ . Mieszanina proszków materiału wyjściowego prasowana jest w tabletki, które następnie poddawane są syntezie. Synteza inicjowana jest przy temperaturze rzędu 650°C, przy czym całkowity czas reakcji trwa kilka sekund. Okazuje się, że podczas syntezy temperatura wsadu może wzrosnąć nawet do 1000°C. Po procesie syntezy otrzymany  $MgB_2$  poddano dalszemu prasowaniu i spiekaniu. Proces spiekania  $MgB_2$  prowadzono w atmosferze argonu przez 30 min przy temperaturze 1200°C. Wykazano, że otrzymany w ten sposób  $MgB_2$  jest dobrze zagęszczony, przy czym zawiera pewną ilość fazy  $MgO$ . Stosując technikę *SHS* Feng i in. [132] podjęli także udane próby domieszkowania  $MgB_2$  miedzią. W pierwszym etapie mieszaninę proszków  $Mg$ ,  $B$  i  $Cu$  sprasowano w tabletki pod ciśnieniem 100 MPa. W następnym etapie otrzymane tabletki umieszczono w pojemniku z żelaza i poddano syntezie w zakresie temperatur od 250°C do 550°C w próżni  $2,1 \times 10^{-3}$  Pa. Analiza otrzymanych próbek wykazała, iż dobrej jakości  $MgB_2$  można otrzymać przy temperaturze spiekania rzędu 250 – 350°C. Stwierdzono, że w procesie domieszkowania  $MgB_2$  miedzią powstaje dodatkowa faza  $MgCu_2$ . Przybylski i in. [317] potwierdzili również wcześniejsze doniesienia, że technika *SHS* może być z powodzeniem stosowana do otrzymywania litego  $MgB_2$  na skalę przemysłową.

Udane próby domieszkowania litego  $MgB_2$  tytanem w ilości od 2 do 10 % wag. przy temperaturze 800 – 900°C i ciśnieniach rzędu 2 GPa w czasie 1 h przeprowadzili Prikhna i in. [319]. Otrzymane w ten sposób próbki charakteryzowały się wysokimi wartościami krytycznych gęstości prądu  $J_c$  rzędu  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> w temperaturze 20,0 K i polu powyżej 3,0 T. Przypuszcza się, że wysokie wartości  $J_c$  są efektem wzrostu gęstości litego  $MgB_2$ . Liczne próby domieszkowania litego  $MgB_2$  realizowano, stosując w tym celu metodę „*Solid State Reaction*”. Kumakura [320] i Kumar [321] stwierdzili, że domieszkowanie  $MgB_2$  srebrem nieznacznie redukuje straty magnezu w procesie jego wygrzewania w wysokich temperaturach. Odmienne wyniki dały badania przeprowadzone przez Gu i in. [322] dla  $Mg_{1-x}Pb_xB_2$ . Stwierdzili oni, że domieszkowanie  $MgB_2$  ołowiem prowadzi jedynie do pojawienia się zanieczyszczeń i defektów w tym układzie.

Z przeprowadzonej analizy metod otrzymywania spiekane  $MgB_2$  wynika, iż możliwe jest otrzymanie dobrze skonsolidowanego i zagęszczonego litego  $MgB_2$  charakteryzującego się wysokimi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$  oraz wysokimi wartościami krytycznych gęstości prądu  $J_c$ . Należy jednak pamiętać, że jakość otrzymanego  $MgB_2$  zależy od całego procesu technologicznego, w tym od wyboru czystości materiałów wyjściowych oraz od odpowiedniego doboru warunków reakcji tj.: temperatury, ciśnienia i czasu spiekania.



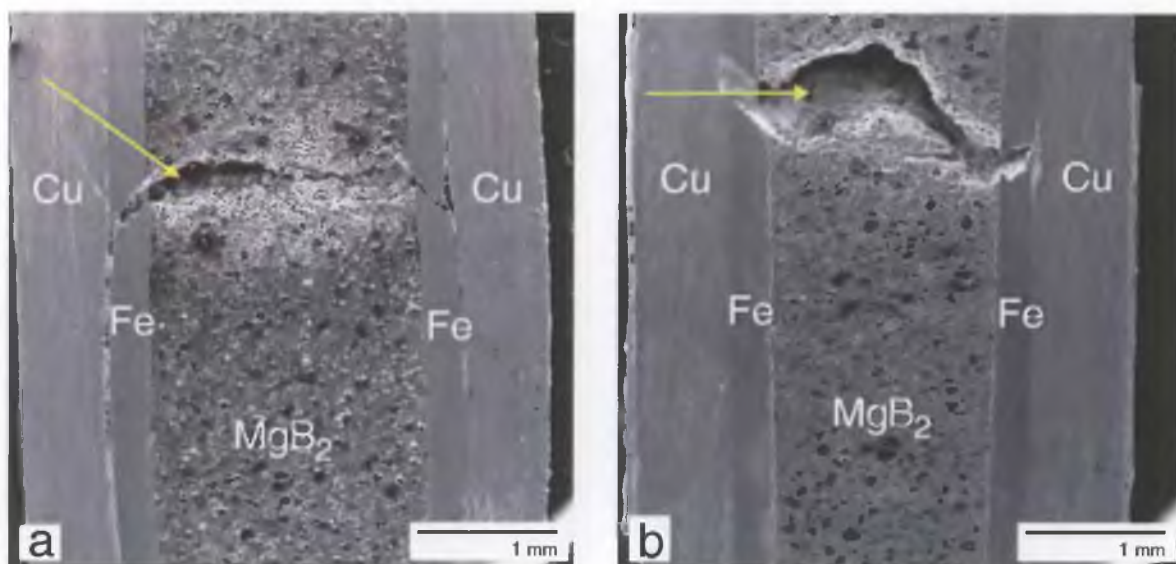
## 9. Wyniki badań własnych i ich dyskusja

### 9.1. Obserwacje metalograficzne drutów $MgB_2$ otrzymanych tradycyjną techniką PIT

#### 9.1.1. Zgłady wzdłużne drutów

Obserwacje metalograficzne drutów i prętów  $MgB_2$  z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej przeprowadzono dla kilku powiększeń. W celach porównawczych zestawiono ze sobą po dwa zdjęcia dla każdego powiększenia.

Przeprowadzona analiza metalograficzna przekroju wzdłużnego drutu  $dCu/FeMgB_27$  spiekanego w temperaturze  $750^\circ C$  ujawniła występowanie niejednorodności (pustek) wewnątrz rdzenia  $MgB_2$  (Rys. 39a). W drucie  $dCu/FeMgB_28$  spiekanym w temperaturze  $850^\circ C$  ujawniono taki sam rodzaj pustek (Rys. 39b). Obserwowany brak ciągłości rdzenia  $MgB_2$  spowodowany jest brakiem łączenia na granicy tabletka – tabletka. W obu drutach obecność pustek w rdzeniu  $MgB_2$  spowodowała pęknięcie wewnętrznej rurki z Fe podczas procesu przeciągania rurek w druty.

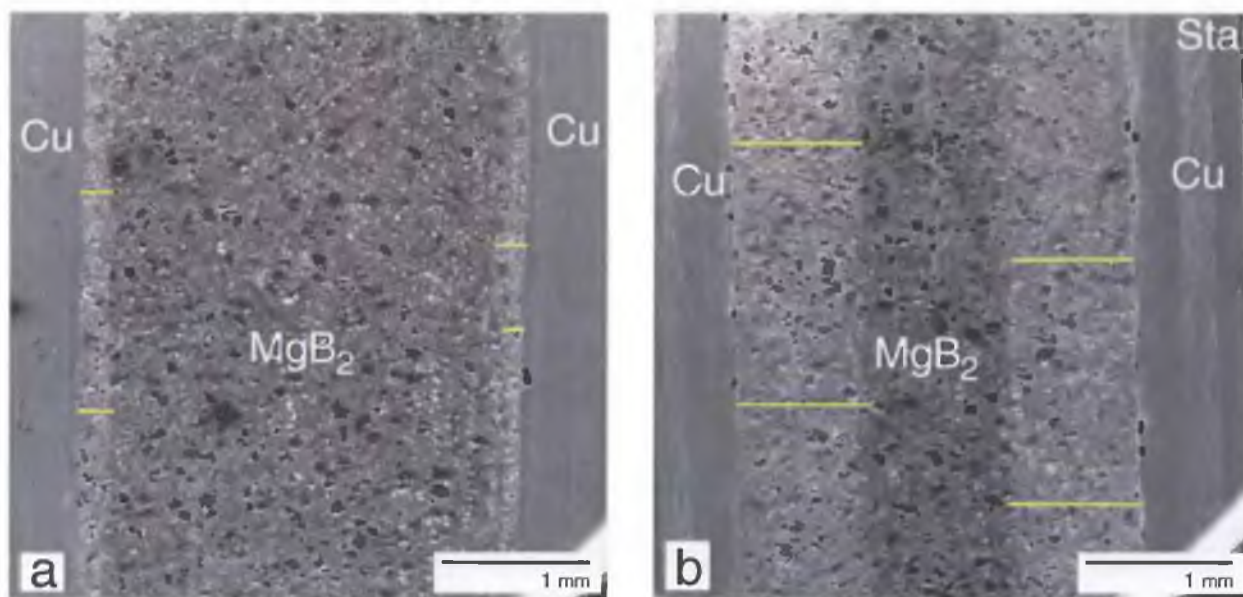


Rys. 39. Mikrostruktura przekroju wzdłużnego drutu: a)  $dCu/Fe/MgB_27$  spiekanego w temperaturze  $750^\circ C$ , b)  $dCu/Fe/MgB_27$  spiekanego w temperaturze  $850^\circ C$ . Strzałkami zaznaczono miejsca łączenia tabletek.

Przeprowadzone obserwacje metalograficzne wykazały istnienie wyraźnej granicy pomiędzy rdzeniem  $MgB_2$ , a rurką z Fe zarówno dla drutu spiekanego w temperaturze  $750^\circ C$  jak i dla

drutu spiekanego w temperaturze  $850^\circ\text{C}$ . Brak rozmycia na granicy metalowa rurka – zagęszczony wsad wskazuje na brak reakcji pomiędzy  $MgB_2$  a materiałem rurki z Fe (Rys. 39). Wywnioskować stąd można, że użycie rurek z Fe w procesie otrzymywania drutów Fe/ $MgB_2$  pozwala otrzymać wolny od obcych faz rdzeń  $MgB_2$ .

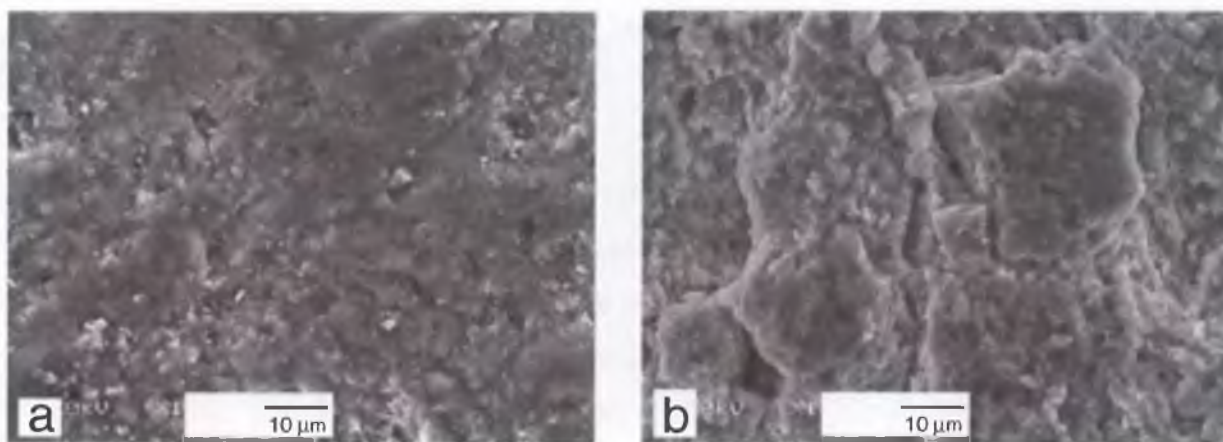
Obserwacje metalograficzne przekrojów wzdłużnych spiekanych drutów dStal/Cu/ $MgB_{27}$  i dStal/Cu/ $MgB_{28}$  pokazały występowanie warstwy przejściowej na granicy metalowa rurka z Cu – rdzeń  $MgB_2$ . Ustalono, że grubość warstwy przejściowej w drucie spiekanym w temperaturze  $750^\circ\text{C}$  wynosi  $150 \div 240 \mu\text{m}$  (Rys. 40a). W przypadku drutu dStal/Cu/ $MgB_{28}$  spiekanego w temperaturze  $850^\circ\text{C}$  grubość warstwy przejściowej zawiera się w przedziale  $840 \div 930 \mu\text{m}$  (Rys. 40b). Na podstawie wyznaczonych grubości warstw przejściowych obliczono szybkość zachodzącej reakcji między  $MgB_2$ , a materiałem metalowej rurki z miedzi. Stwierdzono, że dla drutu wygrzewanego w temperaturze  $750^\circ\text{C}$  reakcja zachodziła ze średnią szybkością  $0,06 \mu\text{m/s}$ . Z kolei dla drutu spiekanego w temperaturze  $850^\circ\text{C}$  średnia szybkość reakcji wynosiła  $0,25 \mu\text{m/s}$ . Stąd wniosek, że prędkość reakcji Mg z Cu i tworzenie się warstwy przejściowej jest ponad cztery razy większa w przypadku spiekania drutów w temperaturze  $850^\circ\text{C}$  niż w przypadku spiekania drutów w temperaturze  $750^\circ\text{C}$ .



Rys. 40. Mikrostruktura przekroju wzdłużnego drutu: a) dStal/Cu/ $MgB_{27}$  spiekanego w temperaturze  $750^\circ\text{C}$ , b) dStal/Cu/ $MgB_{28}$  spiekanego w temperaturze  $850^\circ\text{C}$ . Liniami zaznaczono grubość warstw przejściowych między rurką Cu a  $MgB_2$ .

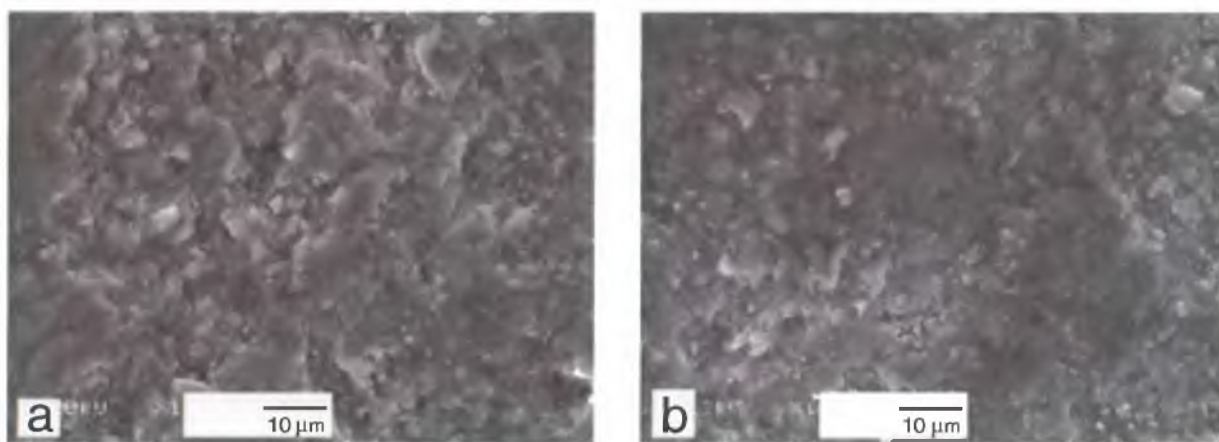
Obserwacje metalograficzne potwierdziły wcześniejsze doniesienia [151], iż w procesie spiekania drutów  $Cu/MgB_2$  dochodzi do reakcji  $MgB_2$  z  $Cu$ , a to z kolei prowadzi do powstania warstwy przejściowej na granicy rurka  $Cu$  – rdzeń  $MgB_2$ . Można więc wnioskować, że korzystniejszym rozwiązaniem jest wydłużeniem czasu spiekania z równoczesnym obniżeniem temperatury spiekania.

Obserwacje metalograficzne mikrostruktury rdzenia  $MgB_2$  spiekanego drutu  $dCu/Fe/MgB_27$  pokazują, prawie jednolitą powierzchnię z dobrze zagęszczonym proszkiem (Rys. 41a). Na powierzchni rdzenia nie stwierdzono występowania niejednorodności w postaci skupisk proszku  $MgB_2$ . Zaobserwowano jednak istnienie pewnej ilości por w rdzeniu  $MgB_2$ . Natomiast obserwacje mikrostruktury rdzenia  $MgB_2$  spiekanego drutu  $dCu/Fe/MgB_28$  ujawniły obszary w których proszek  $MgB_2$  połączony został w większe aglomeraty zawierające się w przedziale od  $15\ \mu m$  do  $30\ \mu m$  (Rys. 41b). Obserwowane skupiska skonsolidowanego  $MgB_2$  miały owalne kształty, pomiędzy którymi występowały wolne przestrzenie.



Rys. 41. Mikrostruktura powierzchni zglądów rdzeni  $MgB_2$  drutu:  
a)  $dCu/Fe/MgB_27$  spiekanego w temperaturze  $750^\circ C$ , b)  $dCu/Fe/MgB_28$  spiekanego w temperaturze  $850^\circ C$ .

Obserwacje mikrostruktury rdzeni  $MgB_2$  drutów  $dStal/Cu/MgB_27$  i  $dStal/Cu/MgB_28$  pokazały, że powierzchnia drutu spiekanego w temperaturze  $750^\circ C$  składa się z proszku  $MgB_2$  połączonego w nieregularne skupiska. Ponadto, połączenia utworzonych skupisk nie są idealne (Rys. 42a). Z kolei powierzchnia rdzenia  $MgB_2$  drutu spiekanego w temperaturze  $850^\circ C$  jest bardziej jednolita, a rozmieszczenie cząstek jest równomierne na całym przekroju rdzenia (Rys. 42b). W obu rdzeniach  $MgB_2$  zaobserwowano obecność pewnej ilości por.



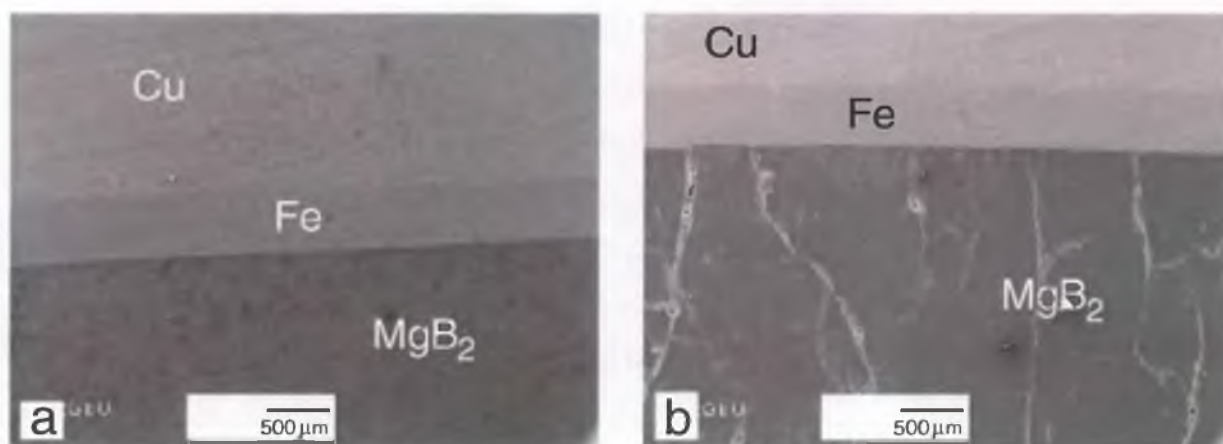
Rys. 42. Mikrostruktura powierzchni zglądów rdzeni  $MgB_2$  drutu:  
a) dStal/Cu/ $MgB_2$ 7 spiekanego w temperaturze 750°C, b) dStal/Cu/ $MgB_2$ 8 spiekanego w temperaturze 850°C.

## **9.2. Obserwacje metalograficzne prętów $MgB_2$ otrzymanych techniką PIT z konsolidacją proszku $MgB_2$ metodą wybuchową**

### **9.2.1. Zgłady wzdłużne prętów**

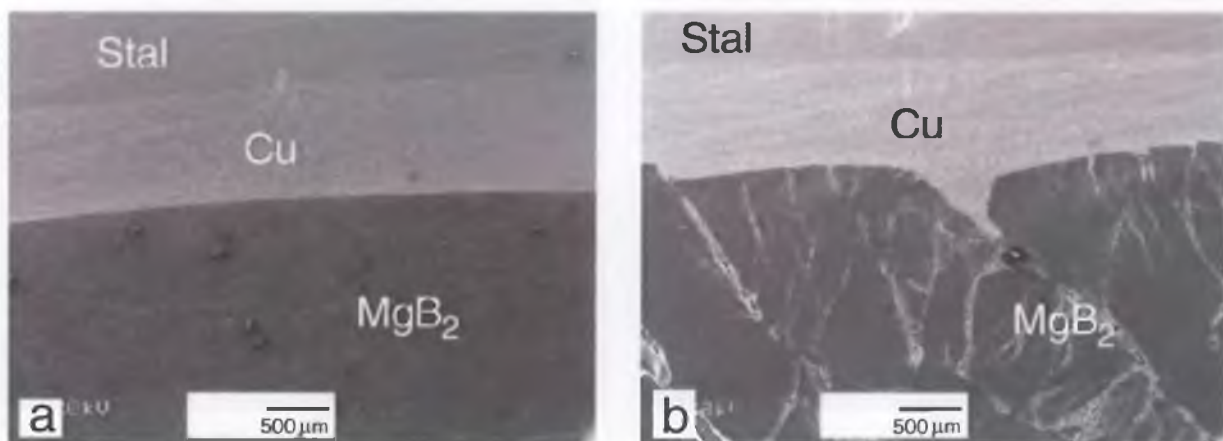
Obserwacje metalograficzne przekrojów wzdłużnych prętów 1Cu/Fe/ $MgB_2$  i 2Cu/Fe/ $MgB_2$  otrzymanych po konsolidacji metodą wybuchową pokazały istnienie wyraźnej granicy pomiędzy rurką z żelaza, a rdzeniem  $MgB_2$ . Istnienie ostrego przejścia wskazuje na brak reakcji pomiędzy skonsolidowanym rdzeniem  $MgB_2$ , a materiałem żelaznej rurki. Przeprowadzone obserwacje ujawniły, w przypadku pręta 1Cu/Fe/ $MgB_2$ , otrzymanego z materiału wyjściowego w postaci proszku  $MgB_2$  po umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 8 i 15 GPa jednolicie skonsolidowany rdzeń  $MgB_2$  (Rys. 43a). W przypadku pręta 2Cu/Fe/ $MgB_2$  otrzymanego z materiału wyjściowego w postaci tabletek proszku  $MgB_2$  po dwukrotnym umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa pokazały liczne pęknięcia i rysy w całej objętości rdzenia  $MgB_2$  (Rys. 43b). Stąd wnioskuje się, że pęknięcia w rdzeniu  $MgB_2$  są wynikiem braku łączenia tabletek na ich granicy, a istnienie licznych rys widocznych w objętości tabletek  $MgB_2$  jest efektem zastosowanego materiału wybuchowego. Przypuszcza się, że siły pojawiające się w próbce w czasie jej konsolidacji metodą wybuchową prowadzą do powstania zbyt dużych ciśnień w konsolidowanym  $MgB_2$ .





Rys. 43. Mikrostruktura przekroju wzdłużnego pręta: a) 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>, b) 2Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>.

Przeprowadzona analiza metalograficzna prętów 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> i 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> otrzymanych po konsolidacji metodą wybuchową pokazuje istnienie ostrego przejścia pomiędzy skonsolidowanym rdzeniem MgB<sub>2</sub>, a metalową rurką Cu (Rys. 44). Oznacza to, że w procesie otrzymywania prętów MgB<sub>2</sub> metodą wybuchową, w wewnętrznej rurce z miedzi, nie dochodzi do reakcji materiału miedzianej rurki z rdzeniem MgB<sub>2</sub>.

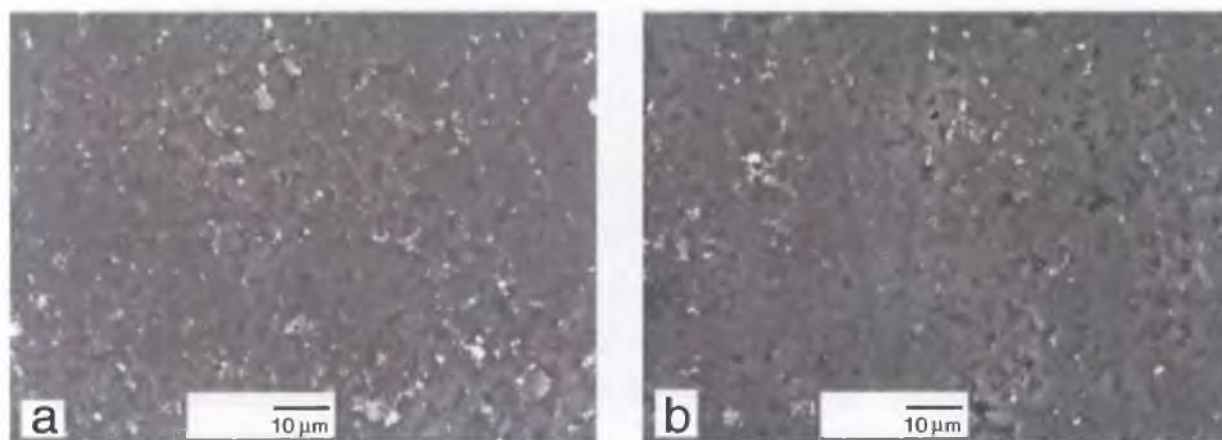


Rys. 44. Mikrostruktura przekroju wzdłużnego pręta: a) 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>, b) 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>.

Obserwacje metalograficzne pokazały, że rdzeń pręta 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> otrzymanego z materiału wyjściowego w postaci proszku MgB<sub>2</sub> po umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 8 i 15 GPa, jest jednorodny oraz wolny od pęknięć (Rys. 44a). W przypadku pręta 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> otrzymanego z materiału wyjściowego w postaci tabletek proszku MgB<sub>2</sub> po dwukrotnym umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa stwierdzono występowanie rys

i głębokich pęknięć w objętości jego rdzenia. Ponadto w przypadku tego pręta obserwowano wnikanie materiału miedzianej rurki do wnętrza rdzenia  $MgB_2$  [237] (Rys. 44b). Przypuszcza się, że widoczne duże pęknięcia spowodowane są brakiem łączenia tabletek  $MgB_2$  na ich granicy. Natomiast obecność obszarów wnikania miedzi do rdzenia  $MgB_2$  oraz istnienie wielu rys w objętości tabletek może świadczyć o tym, iż umocnienie wybuchowe przy ciśnieniu 15 GPa generuje zbyt duże ciśnienia w konsolidowanym materiale. Takie ciśnienia prowadzą do zbyt gwałtownego przemieszczania się jednej tabletki względem drugiej tabletki, a to z kolei prowadzi do ich pęknięcia oraz zniekształcenia całego pręta.

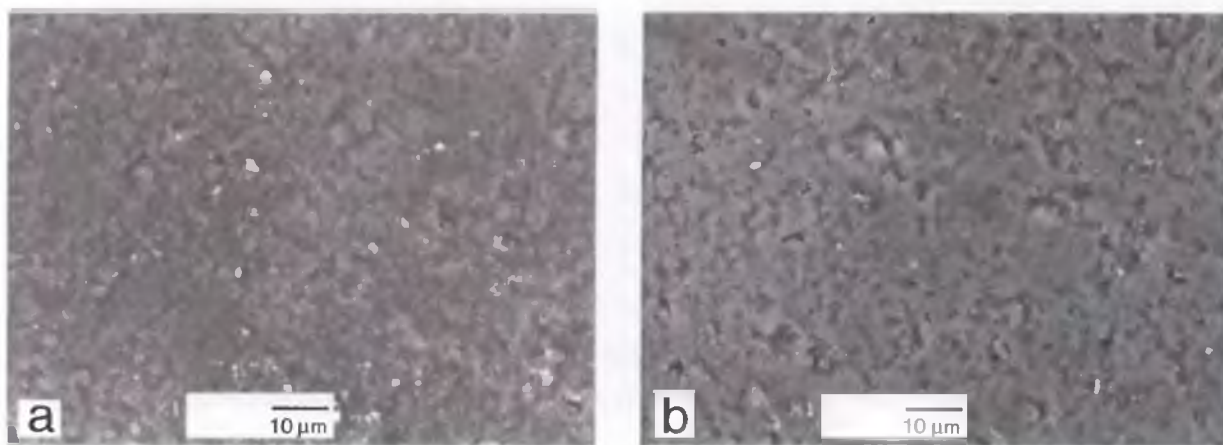
Obserwacje mikrostruktury rdzeni  $MgB_2$  pręta 1Cu/Fe/ $MgB_2$  poddanego umocnieniu wybuchowemu przy ciśnieniu odpowiednio 8 i 15 GPa oraz pręta 2Cu/Fe/ $MgB_2$  poddanego dwukrotnym umocnieniu przy ciśnieniu 15 GPa pokazały równomiernie skonsolidowany proszek  $MgB_2$ , bez obecności nieregularnych skupisk proszku (Rys. 45). W obu prętach stwierdzono dobre łączenia na granicy ziaren. Wnioskować stąd można, że w procesie otrzymywania prętów metodą wybuchowa nie jest konieczne stosowanie dwukrotnego umocnienia przy ciśnieniu 15 GPa. Okazuje się, że wystarczające jest stosowanie umocnienia wybuchowego przy ciśnieniu 8 i 15 GPa.



Rys. 45. Mikrostruktura powierzchni zglądów rdzeni  $MgB_2$  pręta: a) 1Cu/Fe/ $MgB_2$ , b) 2Cu/Fe/ $MgB_2$ .

Mikrostruktura wewnętrznej części rdzenia  $MgB_2$  pręta 1Stal/Cu/ $MgB_2$  obciążona wybuchowo przy ciśnieniu 8 i 15 GPa ujawniła równomiernie rozłożony, jednolicie skonsolidowany proszek  $MgB_2$ . Podobną mikrostrukturę ujawniono w pręcie 2Stal/Cu/ $MgB_2$  obciążonym wybuchowo przy dwukrotnym ciśnieniu 15 GPa. W pręcie 1Stal/Cu/ $MgB_2$ , podobnie jak w pręcie 2Stal/Cu/ $MgB_2$  stwierdzono dobre łączenie na granicy ziaren

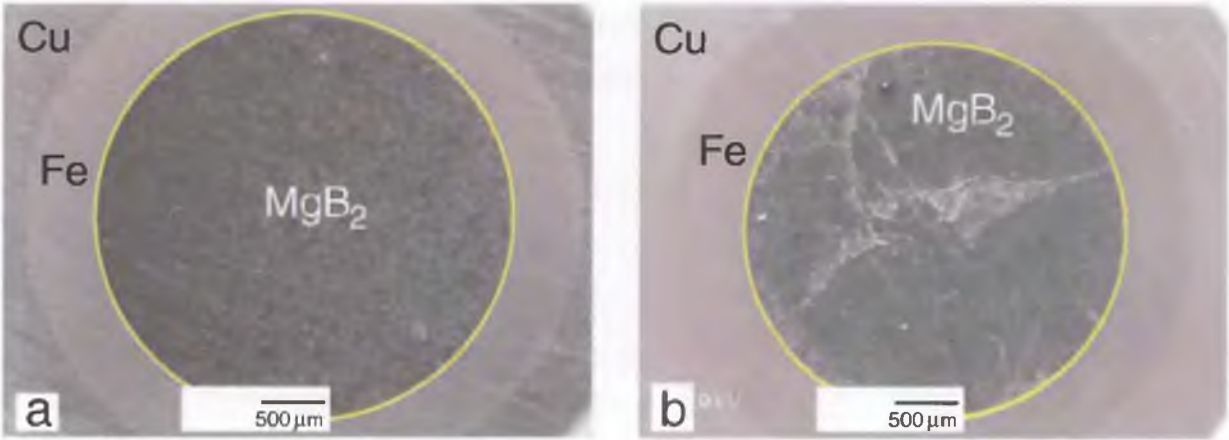
(Rys. 46). Nie stwierdzono różnicy w jakości skonsolidowanych rdzeni  $MgB_2$  obu prętów. Stąd wnioskować można, że otrzymywanie prętów techniką wybuchową z użyciem wewnętrznej rurki z miedzi pozwala otrzymać dobrze skonsolidowany rdzeń  $MgB_2$ . Ponadto stwierdzono, że w procesie otrzymywania prętów wystarczające jest stosowanie obciążenia wybuchowego przy ciśnieniu 8 i 15 GPa.



Rys. 46. Mikrostruktura powierzchni zglądów rdzeni  $MgB_2$  pręta:  
a) 1Stal/Cu/ $MgB_2$ , b) Stal/Cu/ $MgB_2$ .

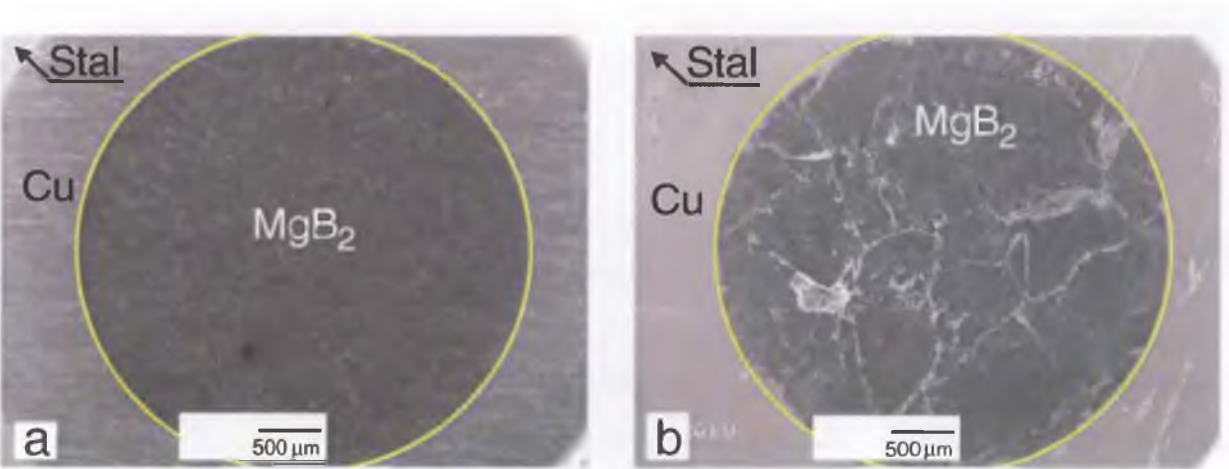
### 9.2.2. Zgłady poprzeczne prętów

Obserwacje metalograficzne przekrojów poprzecznych prętów 1Cu/Fe/ $MgB_2$  i 2Cu/Fe/ $MgB_2$ , przygotowanych z kompletu rurek o tych samych średnicach, po konsolidacji metodą wybuchową, pokazały różnice w średnicach ich rdzeni (Rys. 47). Stwierdzono, że średnica rdzenia pręta 1Cu/Fe/ $MgB_2$ , po konsolidacji metodą wybuchową, uległa zmniejszeniu z wartości 4,0 mm do wartości 3,25 mm (Rys. 47a). W przypadku rdzenia pręta 2Cu/Fe/ $MgB_2$  wartość średnicy zmieniła się z wartości równej 4,0 mm do wartości 2,96 mm (Rys. 47b). Uzyskane wyniki wskazują, iż dwukrotne obciążenie wybuchowe pręta  $MgB_2$  przy ciśnieniu 15 GPa prowadzi do lepszego zagęszczenia materiału wyjściowego. Z drugiej jednak strony powoduje powstawanie pęknięć w całej objętości rdzenia  $MgB_2$ . Powstałe pęknięcia biegną od miejsca łączenia rurki Fe z rdzeniem  $MgB_2$  aż do jego wnętrza (Rys. 45b). Takie pęknięcia nie występowały w pręcie obciążonym wybuchowo przy ciśnieniu 8 i 15 GPa. W tym przypadku obraz przekroju poprzecznego rdzenia jest jednolicie gładki (Rys. 47a).



Rys. 47. Mikrostruktura przekroju poprzecznego pręta: a) 1Cu/Fe/ $MgB_2$ ,  
b) 2Cu/Fe/ $MgB_2$ .

Przeprowadzona analiza metalograficzna przekroju poprzecznego pręta 1Stal/Cu/ $MgB_2$  pokazała jednolicie skonsolidowany, wolny od pęknięć rdzeń  $MgB_2$  (Rys. 48a). Natomiast obserwacje metalograficzne przekroju poprzecznego pręta 2Stal/Cu/ $MgB_2$  pokazały występowanie licznych pęknięć w całej objętości rdzenia  $MgB_2$  (Rys. 48b). Ponadto, na granicy metalowa rurka – skonsolidowany  $MgB_2$ , ujawniono miejsca wnikania materiał rurki Cu do wnętrza rdzenia  $MgB_2$ . Na podstawie otrzymanych przekrojów poprzecznych można stwierdzić, że średnice obu prętów, pomimo zastosowania obciążeń wybuchowych różniących się ciśnieniami, uległy takiemu samemu zmniejszeniu z wartości 4,93 mm do wartości 3,5 mm. Przypuszcza się, że brak różnicy w średnicach zewnętrznych otrzymanych prętów, związany jest obecnością zewnętrznej rurki ze stali.



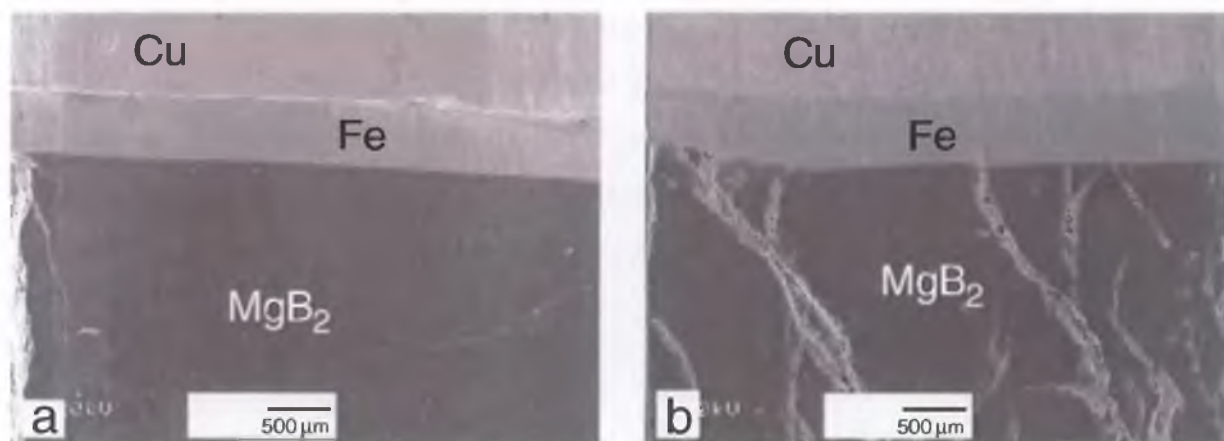
Rys. 48. Mikrostruktura przekroju poprzecznego pręta: a) 1Stal/Cu/ $MgB_2$ ,  
b) 2Stal/Cu/ $MgB_2$ .



### **9.3. Obserwacje metalograficzne wygrzewanych prętów $MgB_2$ otrzymanych zmodyfikowaną techniką PIT z konsolidacją proszku $MgB_2$ metodą wybuchową**

#### **9.3.1. Zgłady wzdłużne wygrzewanych prętów**

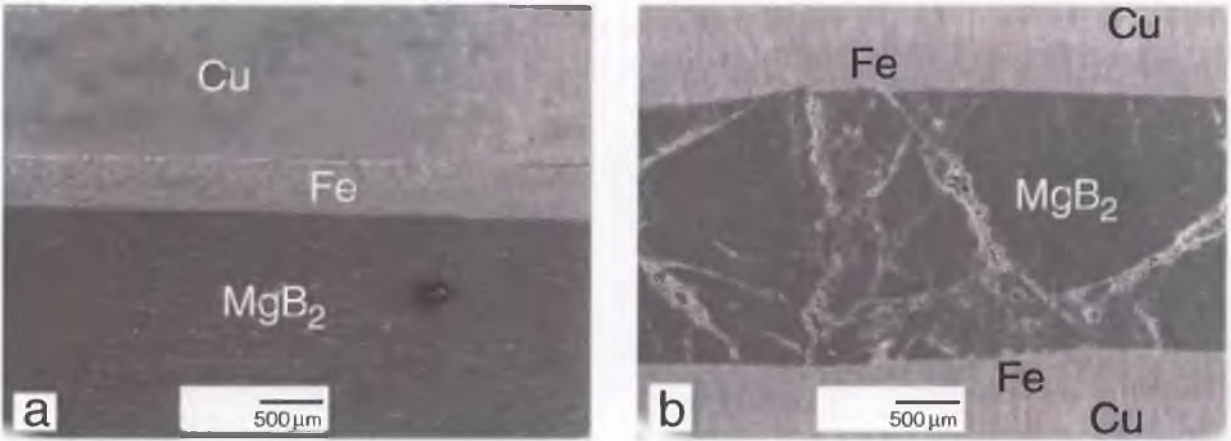
Obserwacje metalograficzne przekroju wzdłużnego wygrzewanego w temperaturze  $750^{\circ}C$  pręta 1Cu/Fe/ $MgB_2$ 7 pokazały jednolicie gładki, wolny od pęknięć rdzeń  $MgB_2$  z ostrym przejściem na granicy metalowa rurka Fe – rdzeń  $MgB_2$  (Rys. 49a). W przypadku wygrzewanego pręta 1Cu/Fe/ $MgB_2$ 7 również stwierdzono istnienie wyraźnej granicy pomiędzy rdzeniem  $MgB_2$ , a rurką z Fe, przy czym powierzchnia tego rdzenia ujawniła obecność licznych pęknięć (Rys. 49b). Wnioskować stąd można, że w procesie wygrzewania w temperaturze  $750^{\circ}C$  prętów, otrzymanych w wewnętrznych rurkach z Fe, nie zachodzi reakcja pomiędzy rdzeniem  $MgB_2$  a materiałem rurki. Na uwagę zasługuje również fakt, że w rdzeniu wygrzewanego pręta 2Stal/Cu/ $MgB_2$ 7 stwierdzono zanik pewnej ilości rys ujawnionych w rdzeniu pręta 2Stal/Cu/ $MgB_2$  otrzymanego po konsolidacji metodą wybuchową.



Rys. 49. Mikrostruktura przekroju wzdłużnego wygrzewanego w temperaturze  $750^{\circ}C$  pręta: a) 1Cu/Fe/ $MgB_2$ 7, b) 2Cu/Fe/ $MgB_2$ 7.

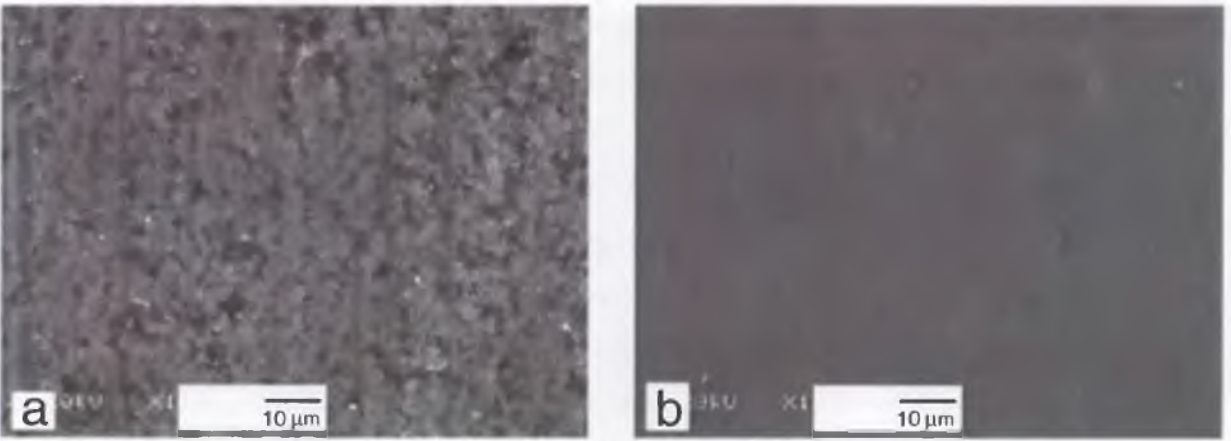
Analiza metalograficzna przekroju wzdłużnego wygrzewanego w temperaturze  $850^{\circ}C$  pręta 2Cu/Fe/ $MgB_2$ 8 ujawniła występowanie rys i pęknięć wewnątrz rdzenia  $MgB_2$  (Rys. 50b). Natomiast w pręcie 1Cu/Fe/ $MgB_2$ 8 ujawniono gładki rdzeń  $MgB_2$  (Rys. 50a). Przeprowadzone obserwacje metalograficzne wykazały istnienie wyraźnej granicy pomiędzy rdzeniem  $MgB_2$ , a rurką z Fe zarówno w pręcie obciążonym wybuchowo przy ciśnieniu

8 i 15 GPa jak i przecie dwukrotnie obciążonym wybuchowo przy ciśnieniu 15 GPa. Stąd wnioskować można, że w procesie wygrzewania w temperaturze 850°C prętów nie dochodzi do reakcji materiału żelaznej rurki z  $MgB_2$ .



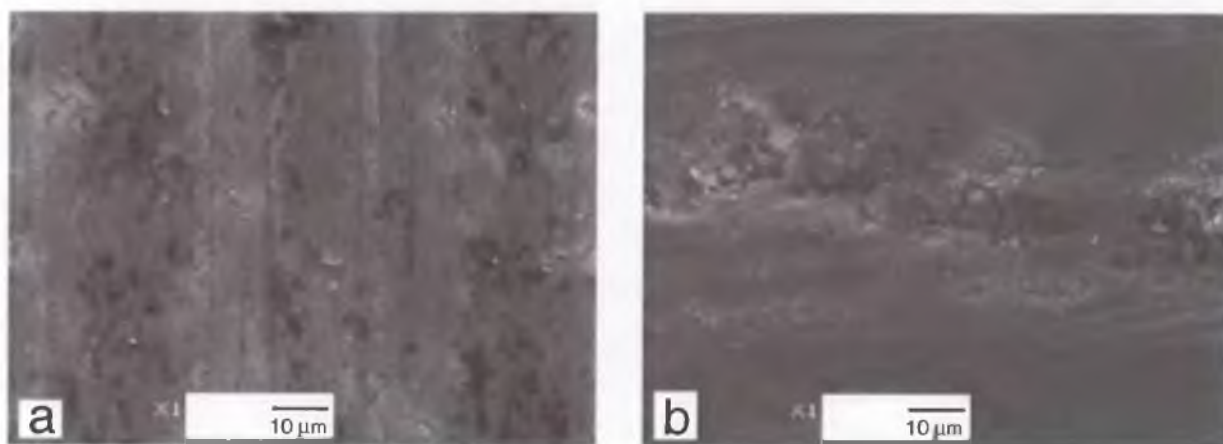
Rys. 50. Mikrostruktura przekroju wzdłużnego wygrzewanego w temperaturze 850°C pręta: a) 1Cu/Fe/ $MgB_{28}$ , b) 2Cu/Fe/ $MgB_{28}$ .

W przypadku prętów 1Cu/Fe/ $MgB_{27}$  i 2Cu/Fe/ $MgB_{27}$  widać dobrze skonsolidowane rdzenie  $MgB_2$  o jednolitej gładkiej powierzchni (Rys. 51). Stwierdzono jednak, że rdzeń pręta 2Cu/Fe/ $MgB_{27}$  charakteryzuje się lepszym zagęszczeniem proszku  $MgB_2$ . Stąd można wnioskować, że stosowanie wygrzewania w temperaturze 750°C po dwukrotnym umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa pozwala otrzymać mocne połączenia granic ziaren, a tym samym daje możliwość otrzymania dobrze zagęszczonego rdzenia  $MgB_2$ .



Rys. 51. Mikrostruktura powierzchni zglądów rdzeni  $MgB_2$  pręta: a) 1Cu/Fe/ $MgB_{27}$ , b) 2Cu/Fe/ $MgB_{27}$  wygrzewanych w temperaturze 750°C.

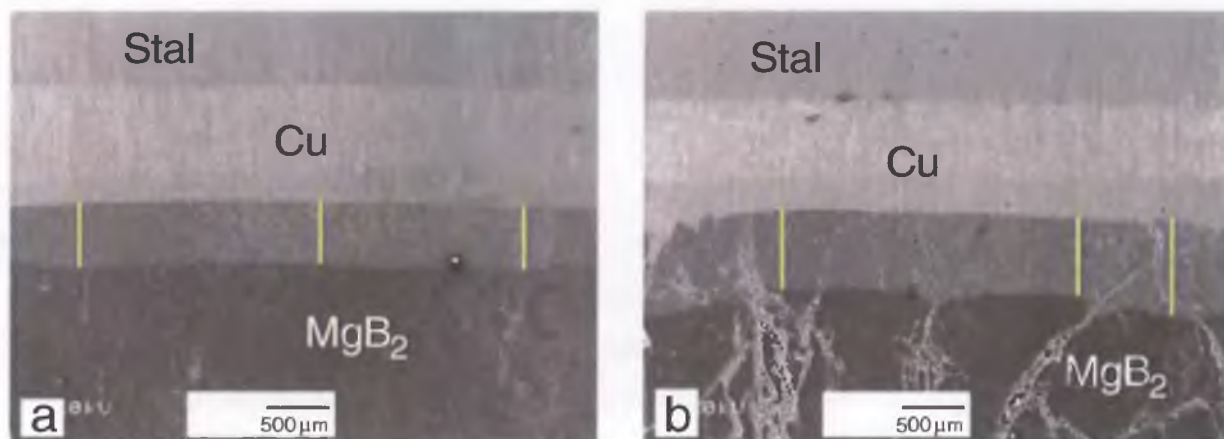
Analiza mikrostruktury rdzeni  $MgB_2$  wygrzewanych prętów 1Cu/Fe/ $MgB_{2.8}$  i 2Cu/Fe/ $MgB_{2.8}$  pokazała dobrze zagęszczony  $MgB_2$ . W obu prętach stwierdzono mocne połączenia ziaren bez obecności skupisk proszku  $MgB_2$  (Rys. 52a). Jedynie w przecie 2Cu/Fe/ $MgB_{2.8}$  ujawniono pewien rodzaj niejednorodności rdzenia. Wnioskuje się, że ujawniona niejednorodność powstała na etapie prasowania proszku  $MgB_2$  w tabletki.



Rys. 52. Mikrostruktura powierzchni zgładów rdzeni  $MgB_2$  pręta:  
a) 1Cu/Fe/ $MgB_{2.8}$ , b) 2Cu/Fe/ $MgB_{2.8}$  wygrzewanego w temperaturze 850°C.

Obserwacje metalograficzne przekrojów wzdłużnych prętów 1Stal/Cu/ $MgB_{2.7}$  i 2Stal/Cu/ $MgB_{2.7}$  wygrzewanych w temperaturze 750°C pokazały występowanie warstwy przejściowej pomiędzy metalową rurką z Cu, a rdzeniem  $MgB_2$ . Stwierdzono, że grubość warstwy przejściowej w wygrzewanym przecie 1Stal/Cu/ $MgB_{2.7}$  wynosi 500 µm (Rys. 53a). W przypadku wygrzewanego pręta 2Stal/Cu/ $MgB_{2.7}$  grubość warstwy przejściowej wynosiła 680 µm (Rys. 53b). W oparciu o wyznaczone wartości grubości warstw przejściowych określono szybkość zachodzącej reakcji między materiałem metalowej rurki z miedzi, a rdzeniem  $MgB_2$ . Stwierdzono, że w przecie 1Stal/Cu/ $MgB_{2.7}$  reakcja zachodziła ze średnią szybkością 0,14 µm/s. Z kolei w przecie 2Stal/Cu/ $MgB_{2.7}$  średnia szybkość reakcji wynosiła 0,19 µm/s. Przeprowadzone obliczenia pozwalają stwierdzić, że prędkość zachodzenia reakcji pomiędzy Mg i Cu i tworzenia się warstwy przejściowej dla obu prętów jest prawie taka sama. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji można wnioskować, że niekorzystne jest wygrzewanie w temperaturze 750°C prętów otrzymanych w wewnętrznej rurce z Cu. Należy oczekiwać, że obniżenie temperatury wygrzewania znacznie poniżej 750°C ograniczy do minimum zajście reakcji pomiędzy miedzianą rurką a rdzeniem  $MgB_2$ . Ponadto stwierdzono, że po procesie wygrzewania pręta 2Stal/Cu/ $MgB_{2.7}$ , jego rdzeń nadal charakteryzuje się

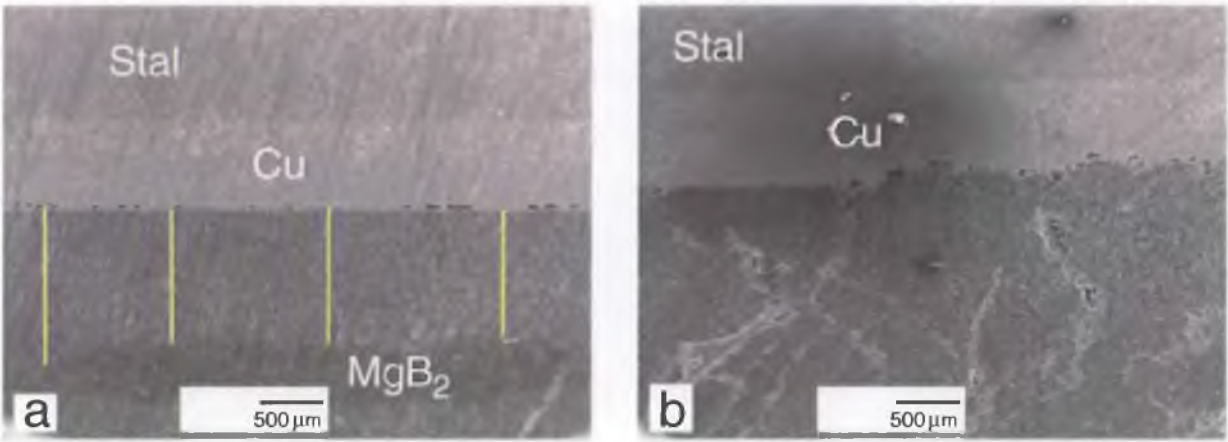
licznymi pęknięciami, przy czym zaobserwowano zanik pewnej ilości rys ujawnionych w przecie otrzymanym bez wygrzewania (Rys. 44). Jednolicie gładką powierzchnią charakteryzował się rdzeń  $MgB_2$  pręta 1Stal/Cu/ $MgB_2$ 7.



Rys. 53. Mikrostruktura przekroju wzdłużnego wygrzewanego w temperaturze  $750^{\circ}C$  pręta: a) 1Stal/Cu/ $MgB_2$ 7, b) 2Stal/Cu/ $MgB_2$ 7. Liniami zaznaczono grubość warstw przejściowych między rurką Cu a  $MgB_2$ .

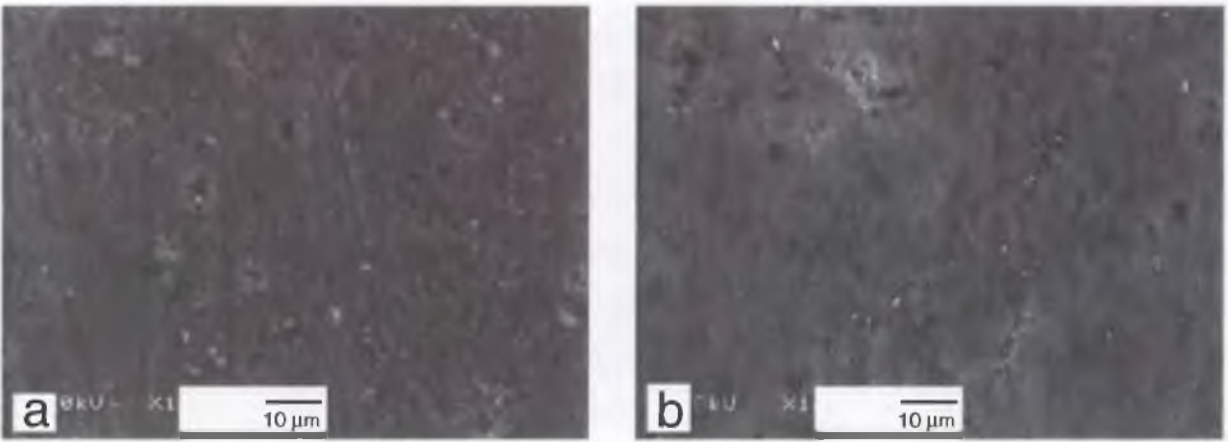
Obserwacje metalograficzne przekroju wzdłużnego pręta 1Stal/Cu/ $MgB_2$ 8 wygrzewanego w temperaturze  $850^{\circ}C$  pokazały występowanie warstwy przejściowej między rurką Cu a rdzeniem  $MgB_2$ . Wyraźnie widać, że po godzinnym wygrzewaniu, następuje prawie całkowity zanik fazy  $MgB_2$ . Stwierdzono, że faza  $MgB_2$  istnieje jedynie w wewnętrznej części rdzenia. Ustalono, że szerokość warstwy przejściowej w tym przecie wynosi  $1464\text{ }\mu m$  (Rys. 54a). Na tej podstawie ustalono, że średnia szybkość zachodzenia reakcji między  $MgB_2$ , a materiałem metalowej rurki z miedzi jest bardzo duża i wynosiła  $0,41\text{ }\mu m/s$ . W przypadku rdzenia pręta 2Stal/Cu/ $MgB_2$ 8, badania metalograficzne, ujawniły całkowity zanik fazy  $MgB_2$ . Stąd wniosek, że nie należy wygrzewać w temperaturze  $850^{\circ}C$  prętów otrzymanych z wykorzystaniem wewnętrznej rurki z miedzi. Szczególnie zaś niekorzystne jest wygrzewanie pręta otrzymanego po dwukrotnym umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa. Przypuszcza się jednak, że możliwe jest otrzymanie wolnych od warstw przejściowych rdzeni  $MgB_2$  prętów skracając czas wygrzewania oraz obniżając temperaturę wygrzewania. Na uwagę zasługuje jednak fakt, że po procesie wygrzewania pręta 2Stal/Cu/ $MgB_2$ 8 obserwowane w jego rdzeniu pęknięcia i rysy uległy częściowemu rozmyciu (Rys. 54b). Rdzeń  $MgB_2$  pręta 1Stal/Cu/ $MgB_2$ 8 ujawnił jednorodną i wolną od pęknięć powierzchnię.





Rys. 54. Mikrostruktura przekroju wzdłużnego wygrzewanego w temperaturze 850°C pręta: a) 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>8, b) 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>8. Liniami zaznaczono grubość warstw przejściowych między rurką Cu a MgB<sub>2</sub>.

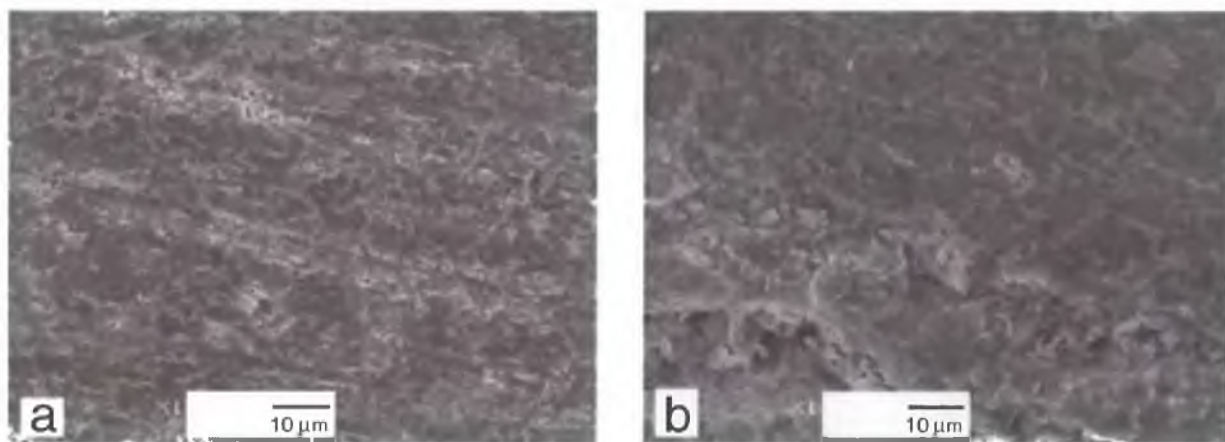
Obserwacje mikrostruktury rdzeni  $MgB_2$  wygrzewanych prętów 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 i 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 pokazały dobrze skonsolidowane, jednolite rdzenie  $MgB_2$  z mocnymi połączeniami na granicy ziaren [104] (Rys. 55). Na uwagę zasługuje fakt, iż nie stwierdzono różnicy w jakości rdzeni  $MgB_2$  obu prętów. Wnioskować stąd można, że celem otrzymania jednolitego, dobrze skonsolidowanego rdzenia  $MgB_2$  wystarczające jest zastosowanie wygrzewania w 750°C pręta umocnionego wybuchowo przy ciśnieniu 8 i 15 GPa.



Rys. 55. Mikrostruktura powierzchni zglądów rdzeni  $MgB_2$  pręta: a) 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7, b) 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 wygrzewanych w temperaturze 750°C.

W wyniku przeprowadzonych obserwacji metalograficznych mikrostruktury rdzeni  $MgB_2$  prętów 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>8 i 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>8 stwierdzono, że wygrzewanie w temperaturze 850°C prowadzi do otrzymania gładkich, dobrze skonsolidowanych rdzeni

$MgB_2$ . Ponadto stwierdzono mocne łączenie ziaren na ich granicy (Rys. 56). Jedynie w rdzeniu pręta 2Stal/Cu/ $MgB_{28}$  stwierdzono istnienie niejednorodności w rozkładzie spieczonego proszku  $MgB_2$  (Rys. 56b). Przypuszcza się, że jest to obszar ubogi w proszek  $MgB_2$ . Na uwagę zasługuje fakt, że na podstawie przeprowadzonych obserwacji nie stwierdzono różnicy w jakości otrzymanych rdzeni  $MgB_2$  obu prętów.



Rys. 56. Mikrostruktura powierzchni zglądów rdzeni  $MgB_2$  pręta:  
a) 1Stal/Cu/ $MgB_{28}$ , b) 2Stal/Cu/ $MgB_{28}$  wygrzewanych w temperaturze 850°C.

#### **9.4. Dyskusja i wnioski dotyczące obserwacji metalograficznych drutów i prętów $MgB_2$**

Obserwacje metalograficzne otrzymanych drutów  $MgB_2$  spiekanych w temperaturze 750°C oraz 850°C pozwalają stwierdzić, że rdzenie ich są wolne od zniekształceń, w odróżnieniu od rdzeni  $MgB_2$  taśm Fe/ $MgB_2$  i drutów Cu/ $MgB_2$  otrzymanych przez Jina [147] i Lianga [241]. Należy jednak zauważyć, że w drutach dCu/Fe/ $MgB_{27}$  i dCu/Fe/ $MgB_{28}$  otrzymanych w wewnętrznej rurce z Fe stwierdzono brak ciągłości rdzeni  $MgB_2$ . Pustek takich nie obserwowano w drutach dStal/Cu/ $MgB_{27}$  i dStal/Cu/ $MgB_{28}$  otrzymanych w wewnętrznej rurce z Cu. Przypuszcza się jednak, że również i w tym przypadku mogą istnieć obszary braku ciągłości rdzenia  $MgB_2$ . Na uwagę zasługuje jednak fakt, że w drutach dStal/Cu/ $MgB_{27}$  i dStal/Cu/ $MgB_{28}$  stwierdzono obecność warstwy przejściowej na granicy rurka Cu – rdzeń  $MgB_2$ . W przypadku drutu dStal/Cu/ $MgB_{27}$  grubość warstwy przejściowej zawiera się w przedziale 150 ÷ 240 μm, przy czym w przypadku drutu dStal/Cu/ $MgB_{28}$  grubość tej warstwy wynosi 840 ÷ 930 μm. Istnienie warstwy przejściowej obserwowali również autorzy pracy [153]. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji stwierdzili, że

spiekanie drutów  $Cu/MgB_2$  w temperaturze  $800^\circ C$  prowadzi do pojawienia się warstwy przejściowej o szerokości  $40\ \mu m$ . Podobne rezultaty otrzymali Martínez i in. [151]. W ich przypadku grubość warstwy przejściowej zawierała się w przedziale  $30 \div 60\ \mu m$ . Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, iż grubość warstwy przejściowej zależy od użytych proporcji  $Mg:B$  w procedurze przygotowywania materiału wyjściowego oraz od wyboru warunków obróbki cieplnej. Należy jednak zauważyć, że warstwa przejściowa istnieje również w spiekanych drutach  $Ag/MgB_2$  [153]. W tym przypadku grubość warstwy przejściowej zależała od czasu spiekania drutów. Soltanian i in. [153] stwierdzili, że grubość warstwy ulega zmianie z  $25\ \mu m$  do  $90\ \mu m$  gdy czas spiekania wzrośnie z 4,5 do 77 minut. W przypadku spiekanych drutów otrzymanych w wewnętrznej rurce z Fe nie obserwowano warstwy przejściowej między materiałem rurki a  $MgB_2$ , a więc na tej podstawie można stwierdzić, że w drutach  $dCu/Fe/MgB_{2.7}$  i  $dCu/Fe/MgB_{2.8}$  nie doszło do reakcji  $MgB_2$  z Fe. Podobne rezultaty uzyskali autorzy pracy [152], którzy prowadzili badania nad otrzymywaniem drutów  $Fe/MgB_2$  spiekanych w temperaturze do  $900^\circ C$ .

W wyniku obserwacji mikrostruktury rdzeni  $MgB_2$  spiekanych drutów  $dCu/Fe/MgB_{2.7}$  oraz  $dStal/Cu/MgB_{2.8}$  stwierdzono, iż rozmieszczenie zagęszczonego proszku  $MgB_2$  w rdzeniu jest relatywnie regularne, a sam proszek  $MgB_2$  jest dość dobrze zagęszczony [272]. W przypadku rdzeni  $MgB_2$  spiekanych drutów  $dCu/Fe/MgB_{2.8}$  i  $dStal/Cu/MgB_{2.7}$  obserwowano skupiska zagęszczonego proszku  $MgB_2$ . Największe skupiska nieregularnie zagęszczonego proszku  $MgB_2$  o rozmiarze  $30\ \mu m$  stwierdzono w drucie  $dCu/Fe/MgB_{2.8}$ . Podobny charakter rdzeni zaobserwowali autorzy pracy [147, 229, 234]. Na uwagę zasługuje fakt, że wszystkie rdzenie  $MgB_2$  otrzymanych drutów ujawniły istnienie pewnej ilości por ze słabym łączeniem na granicy ziaren. Wnioskować stąd można, że w procesie przeciągania rurek w druty, a następnie ich spiekania nie otrzymano dobrze zagęszczonych rdzeni  $MgB_2$ .

Obserwacje metalograficzne skonsolidowanych wybuchowo prętów pokazały istnienie wyraźnej granicy pomiędzy rdzeniem  $MgB_2$ , a metalową rurką. Uzyskane wyniki wskazują, iż w procesie konsolidacji proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową nie doszło do reakcji między  $MgB_2$ , a materiałem rurki z żelaza oraz miedzi. Na uwagę zasługuje jednak fakt, że pręty  $2Cu/Fe/MgB_2$  i  $2Stal/Cu/MgB_2$  otrzymane z wykorzystaniem materiału wyjściowego w postaci tabletek proszku  $MgB_2$  po dwukrotnym umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu  $15\ GPa$  ujawniły liczne pęknięcia na granicy tabletka – tabletka oraz rysy w całej objętości rdzenia. Dodatkowo należy zauważyć, iż w rdzeniu pręta  $2Stal/Cu/MgB_2$  doszło do przemieszczenia jednej tabletki względem drugiej. Takie przemieszczenie się tabletek  $MgB_2$  podczas procesu konsolidacji metodą wybuchową spowodowało pęknięcia metalowej rurki z

Cu i wnikanie miedzi do wnętrza rdzenia  $MgB_2$ . Xu i in. [150] wykazali, że w procesie *in-situ* otrzymywania drutów  $MgB_2$  również może dojść do pęknięć rdzeni  $MgB_2$  i pojawienia się pustek w ich wnętrzu. Sytuacji takiej nie obserwuje się w prętach 1Cu/Fe/ $MgB_2$  oraz 1Stal/Cu/ $MgB_2$  otrzymanych z materiału wyjściowego w postaci proszku  $MgB_2$  po umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 8 i 15 GPa. Analiza mikrostruktury rdzeni  $MgB_2$  wszystkich prętów ujawniła jednolicie gładki, dobrze zagęszczony rdzeń  $MgB_2$  z dobrym łąčeniem ziaren na ich granicy [242]. Uzyskane w obecnej pracy wyniki pokazują, że aby otrzymać jednolite, dobrze skonsolidowane rdzenie  $MgB_2$  w procesie otrzymywania prętów nie jest konieczne wstępne zagęszczanie proszku  $MgB_2$  w tabletki oraz stosowanie dwukrotnego umocnienia wybuchowego przy ciśnieniu 15 GPa.

W wyniku obserwacji metalograficznych wygrzewanych prętów otrzymanych w wewnętrznej rurce z Fe stwierdzono istnienie ostrego przejścia na granicy metalowa rurka Fe – rdzeń  $MgB_2$ . Stąd można wnioskować, że w procesie wygrzewania takich prętów nie dochodzi do reakcji Fe z  $MgB_2$ . Brak ostrego przejścia na granicy metalowa rurka – rdzeń  $MgB_2$  ujawniono jedynie w wygrzewanych prętach otrzymanych w wewnętrznej rurce z Cu. W tym przypadku obserwowano pojawienie się warstwy przejściowej na granicy rurka Cu – rdzeń  $MgB_2$ . Należy zauważyć, że w przypadku wygrzewanych prętów otrzymanych z materiału wyjściowego w postaci tabletek  $MgB_2$  po dwukrotnym umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa nadal obserwuje się pęknięcia rdzeni na granicy tabletki – tabletki, choć stwierdzono zanik pewnej ilości rys. Ponadto stwierdzono, że wzrost temperatury wygrzewania o  $100^\circ\text{C}$  tj.: z temperatury  $750^\circ\text{C}$  do temperatury  $850^\circ\text{C}$  prowadzi do wzrostu grubości warstwy przejściowej z wartości  $500\text{ }\mu\text{m}$  dla pręta 1Stal/Cu/ $MgB_2$ 7 do wartości  $1464\text{ }\mu\text{m}$  dla pręta 1Stal/Cu/ $MgB_2$ 8. W przypadku pręta 2Stal/Cu/ $MgB_2$ 7 charakteryzującego się warstwą przejściową równą  $680\text{ }\mu\text{m}$  proces wygrzewania w temperaturze  $850^\circ\text{C}$  spowodował, że w pręcie 2Stal/Cu/ $MgB_2$ 8 pojawiła się jedynie warstwa przejściowa, tzn. cały rdzeń  $MgB_2$  przereagował z miedzią. Obserwacje mikrostruktury wygrzewanych prętów ujawniły dobrze zagęszczone rdzenie  $MgB_2$ . Ponadto stwierdzono, że w procesie wygrzewania prętów poprawie uległy łączenia na granicy ziaren.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji zglądów przekrojów wzdłużnych i poprzecznych można stwierdzić, że jakość otrzymanych drutów i prętów  $MgB_2$  zależy od całego procesu technologicznego. Otrzymywanie dobrze skonsolidowanych, gęstych, wolnych od pęknięć rdzeni  $MgB_2$  rozpoczyna się w momencie wyboru postaci materiału wyjściowego. Okazuje się, że wstępne zagęszczanie proszku  $MgB_2$  do postaci tabletek i ponowne użycie ich jako materiału wsadowego, w procesie otrzymywania drutów i prętów,



prowadzi do pojawienia się wielu pustek i pęknięć na granicy tabletka – tabletka (Rys. 39). Brak dobrych połączeń na granicy dwóch tabletek prowadzi do zaburzenia ciągłości rdzeni  $MgB_2$ . Stwierdzono, że w rdzeniach prętów  $MgB_2$  widoczne są spękania oraz w przypadku pręta 2Stal/Cu/ $MgB_2$  obserwuje się miejsca wnikania miedzi do wnętrza rdzenia. Natomiast w przypadku drutów dCu/Fe/ $MgB_2$ 7 oraz dCu/Fe/ $MgB_2$ 8, brak ciągłości rdzeni na granicy tabletka – tabletka skutkowało pojawieniem się pustek oraz pęknięć metalowych rurek podczas procesu przeciągania ich w druty.

W procesie otrzymywania spiekanych drutów i wygrzewanych prętów  $MgB_2$  duże znaczenie miał także wybór materiału metalowych rurek, wewnątrz których umieszczano materiał wyjściowy. We wszystkich przypadkach, w których do otrzymania drutów i prętów  $MgB_2$  zastosowano wewnętrzną rurkę z miedzi, w procesie obróbki cieplnej obserwowano dwa charakterystyczne obszary. Pierwszy, jaśniejszy obszar utworzony na granicy rurki Cu – rdzeń  $MgB_2$ , który powstawał w wyniku reakcji  $MgB_2$  z materiałem metalowej rurki Cu oraz drugi ciemniejszy obszar znajdujący się w środkowej części rdzenia  $MgB_2$  wskazujący na czystą fazę  $MgB_2$ . W przypadku spiekanych drutów i wygrzewanych prętów  $MgB_2$  otrzymanych w wewnętrznej rurce z Fe, nie stwierdzono występowania warstwy przejściowej na granicy metalowa rurka Fe – rdzeń  $MgB_2$ . Stąd wnioskować można, że  $MgB_2$  nie reagowało z żelazem.

Na uwagę zasługuje fakt, iż w przypadku prętów otrzymanych w procesie konsolidacji proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową zarówno w przypadku użycia wewnętrznej rurki z Fe jak i w przypadku użycia wewnętrznej rurki z Cu nie stwierdzono reakcji materiału wyjściowego z materiałem metalowych rurek. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji można przyjąć, że konsolidacja proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową jest szczególnie korzystna do produkcji skonsolidowanego  $MgB_2$ . Pozwala ona otrzymać skonsolidowany  $MgB_2$  bez efektów na granicy metalowa rurka Cu – skonsolidowany rdzeń  $MgB_2$ .

Analiza mikrostruktury rdzeni  $MgB_2$  otrzymanych drutów pokazała, że najbardziej jednolitą powierzchnię obserwuje się w drutach dCu/Fe/ $MgB_2$ 7 i dStal/Cu/ $MgB_2$ 8. Podobny charakter rdzeni  $MgB_2$  otrzymali autorzy [272], którzy prowadzili badania nad produkcją taśm Ni/ $MgB_2$ . W przypadku drutów dCu/Fe/ $MgB_2$ 7 i dStal/Cu/ $MgB_2$ 8 obserwuje się aglomeraty zagęszczonego proszku  $MgB_2$ . Niejednorodności w rozkładzie spieczonego proszku  $MgB_2$  obserwowali również Balamurugan i in. [229]. W tym przypadku autorzy spiekali druty Fe/ $MgB_2$  przy temperaturze  $T = 1050^\circ\text{C}$  w czasie od 0,3 do 1,2 ks.

Obserwacje mikrostruktury rdzeni  $MgB_2$  otrzymanych wybuchowo prętów pokazały równomiernie skonsolidowany, dobrze zagęszczony proszek  $MgB_2$ . Jednocześnie

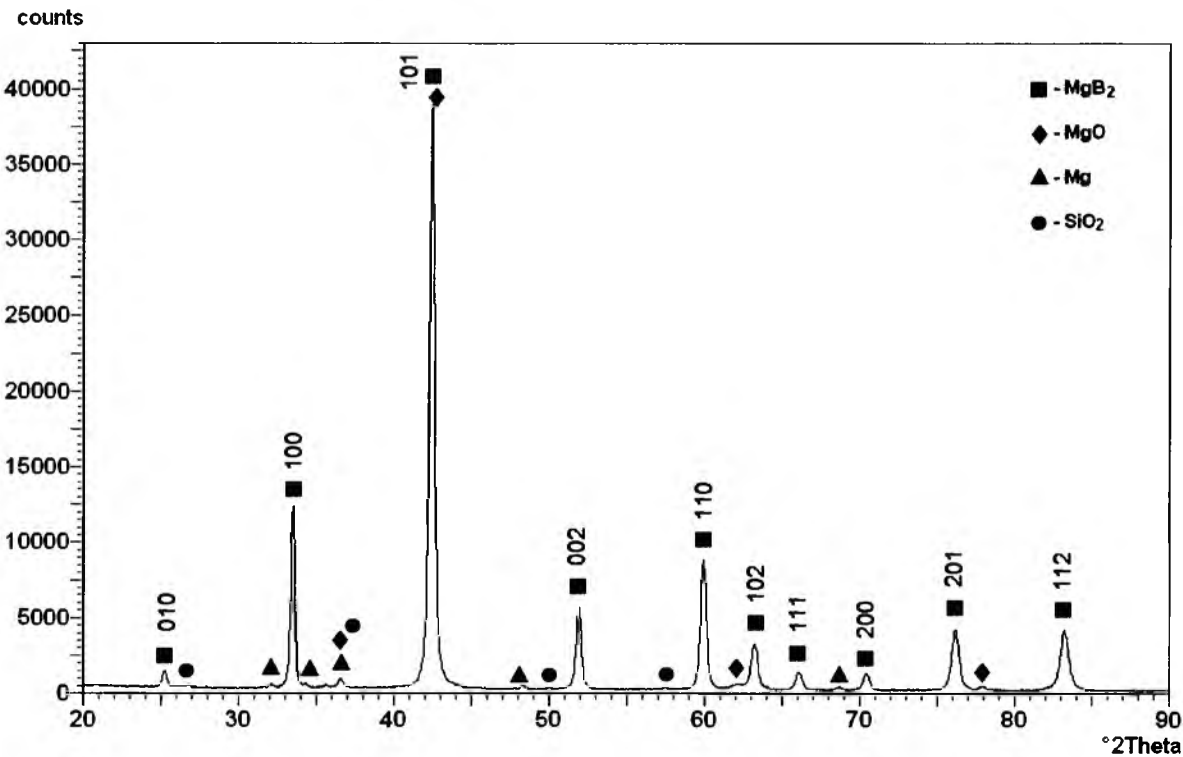
stwierdzono, że w procesie wygrzewania prętów poprawie uległy łączenia na granicy ziaren. Przeprowadzona analiza mikrostruktury rdzeni  $MgB_2$  otrzymanych prętów pokazała, że nie jest konieczne wstępne zagęszczanie proszku  $MgB_2$  w tabletki oraz stosowanie podwójnego umocnienia wybuchowego przy ciśnieniu 15 GPa celem otrzymania dobrze skonsolidowanych rdzeni  $MgB_2$ . Eksperymenty pokazały, że wystarczające jest użycie proszku  $MgB_2$  jako materiału wyjściowego oraz umocnienia go wybuchowo przy ciśnieniu 8 i 15 GPa.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji metalograficznych można powiedzieć, że zmodyfikowana technika *PIT* z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową pozwoliła otrzymać pręty charakteryzujące się jednolitymi, dobrze zagęszczonymi rdzeniami  $MgB_2$ . W takich prętach nie obserwowano skupisk zagęszczonego proszku  $MgB_2$ . Na szczególną uwagę zasługuje również fakt, że w tak otrzymanych prętach zarówno w wewnętrznej rurce z Fe jak i w wewnętrznej rurce z Cu nie obserwuje się warstwy przejściowej na granicy metalowa rurka – rdzeń  $MgB_2$ . Ma to bardzo duże znaczenie praktyczne, gdyż w przypadku spiekanych drutów dStal/Cu/ $MgB_2$ 7 i dStal/Cu/ $MgB_2$ 8 otrzymanych tradycyjną techniką *PIT* zawsze występuje taka warstwa.

## 9.5. Rentgenowska analiza składu fazowego drutów i prętów $MgB_2$

### 9.5.1. Skład fazowy materiału wyjściowego

Rys. 57 przedstawia dyfraktogram materiału wyjściowego użytego do otrzymywania drutów i prętów  $MgB_2$ . Z przeprowadzonej analizy fazowej wynika, że proszek  $MgB_2$  firmy Alfa Aesar oprócz fazy zasadniczej jaką jest  $MgB_2$  zawierał fazę  $MgO$ ,  $Mg$  oraz  $SiO_2$  (odpowiednie kody kart: ICDD PDF 38-1369, ICDD PDF 04-0-829, ICDD PDF 04-0770, ICDD PDF 46-1045).

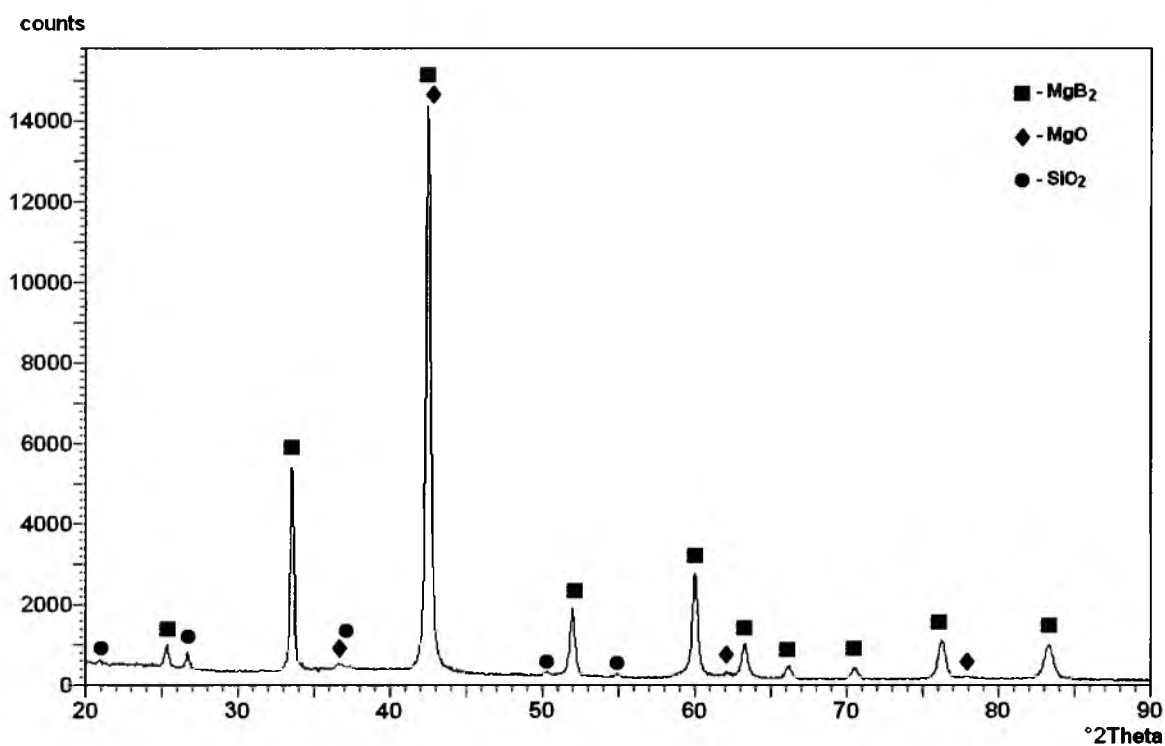


Rys. 57. Fazy występujące w materiale wyjściowym użytym do otrzymywania drutów i prętów  $MgB_2$ .

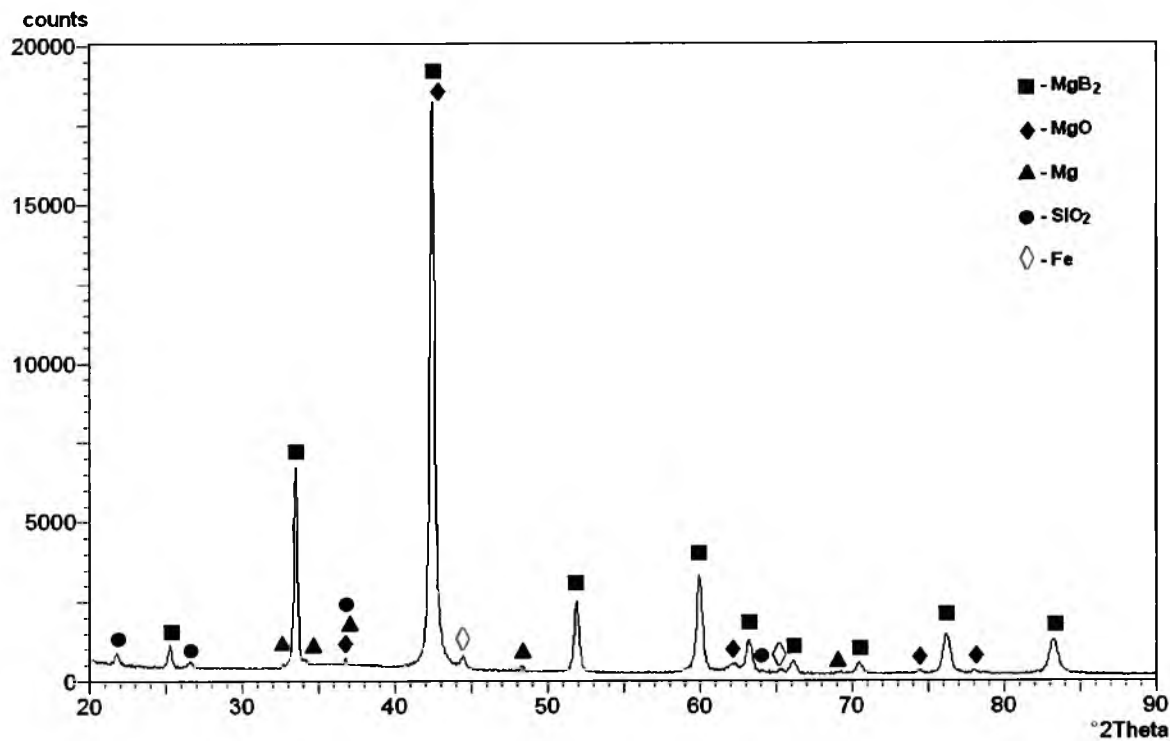
### 9.5.2. Analiza fazowa drutów $MgB_2$ otrzymanych tradycyjną techniką PIT

Na Rys. 58 – 61 przedstawiono dyfraktogramy spiekanych drutów  $MgB_2$ . Przeprowadzona analiza składu fazowego otrzymanych drutów ujawniła w nich obecność fazy podstawowej  $MgB_2$  oraz fazy  $MgO$ . Ponadto w drutach  $dCu/Fe/MgB_{2.7}$ ,  $dStal/Cu/MgB_{2.7}$  i  $dCu/Fe/MgB_{2.8}$  stwierdzono występowanie fazy  $SiO_2$ . Faza  $Mg$  ujawniona została jedynie w

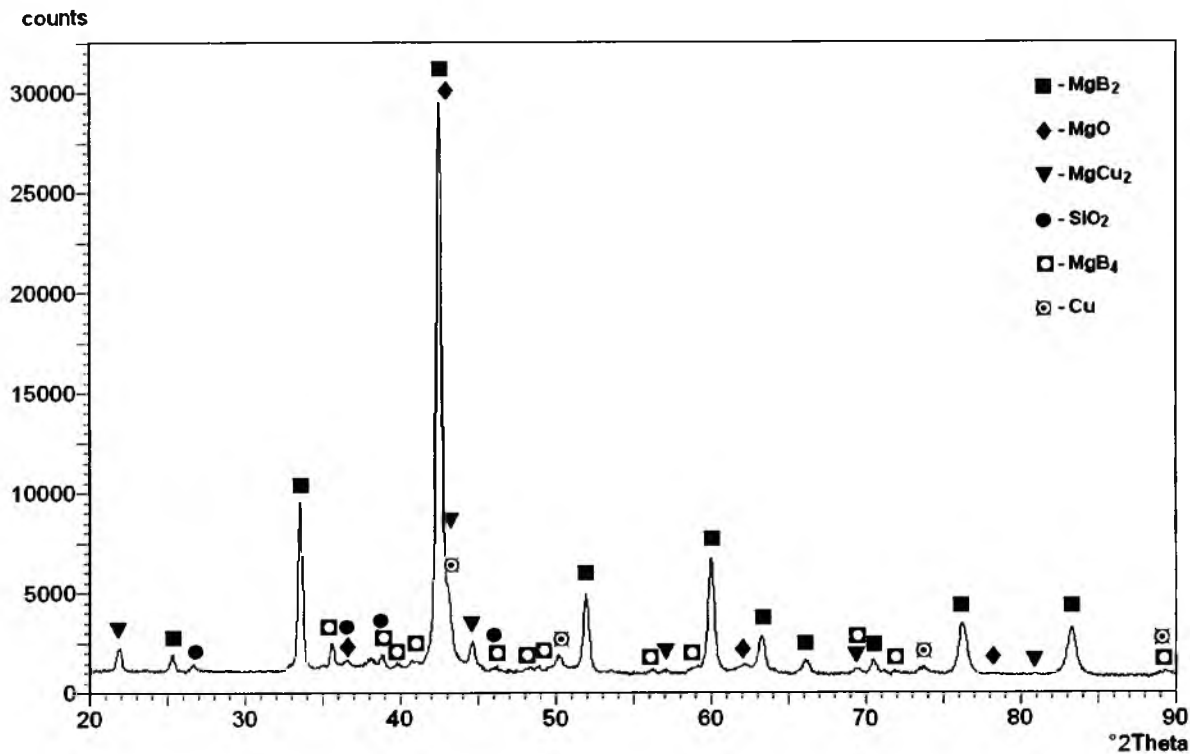
drucie  $dCu/Fe/MgB_{2.8}$ . Zanik fazy  $Mg$  w pozostałych drutach może świadczyć o reakcji  $Mg$  z  $MgB_2$  bądź tlenem w procesie ich spiekania. Jak można było oczekiwać, na podstawie obserwacji metalograficznych (Rys. 40), w drutach  $dStal/Cu/MgB_{2.7}$  i  $dStal/Cu/MgB_{2.8}$  pojawiły się dodatkowe fazy. Zidentyfikowane fazy to:  $MgCu_2$  (ICDD PDF 77-1178) oraz  $Cu$  (ICDD PDF 04-0836). W ten sposób potwierdzono wcześniejsze obserwacje metalograficzne, iż w procesie spiekania drutów otrzymywanych z wykorzystaniem wewnętrznej rurki z miedzi doszło do reakcji  $MgB_2$  z materiałem miedzianej rurki. Natomiast obecność fazy  $Cu$  jest wynikiem dyfuzji  $Cu$  do rdzenia  $MgB_2$ . Ponadto w drutach tych ujawniono występowanie fazy  $MgB_4$  (ICDD PDF 65-1310). Przypuszcza się, że obecność tej fazy związana jest z rozpadem fazy  $MgB_2$  [104]. Dodatkową fazę  $\alpha Fe$  (ICDD PDF 06-0696) ujawniono również w drucie  $dCu/Fe/MgB_{2.8}$ .



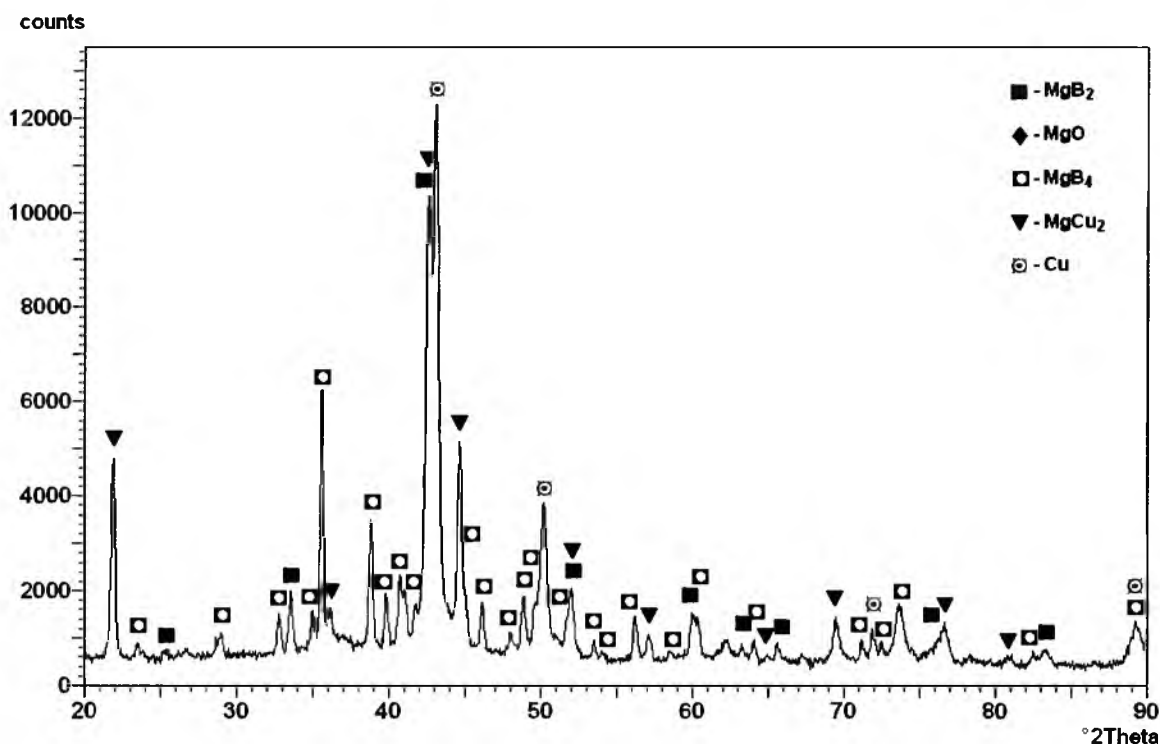
Rys. 58. Dyfraktogram drutu  $dCu/Fe/MgB_{2.7}$  wygrzewanego w temperaturze  $750^{\circ}C$ .



Rys. 59. Dyfraktogram drutu dCu/Fe/ $MgB_2$ 8 wygrzewanego w temperaturze  $850^\circ C$ .



Rys. 60. Dyfraktogram drutu dStal/Cu/ $MgB_2$ 7 wygrzewanego w temperaturze  $750^\circ C$ .



Rys. 61. Dyfraktogram drutu dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>8 wygrzewanego w temperaturze 850°C.

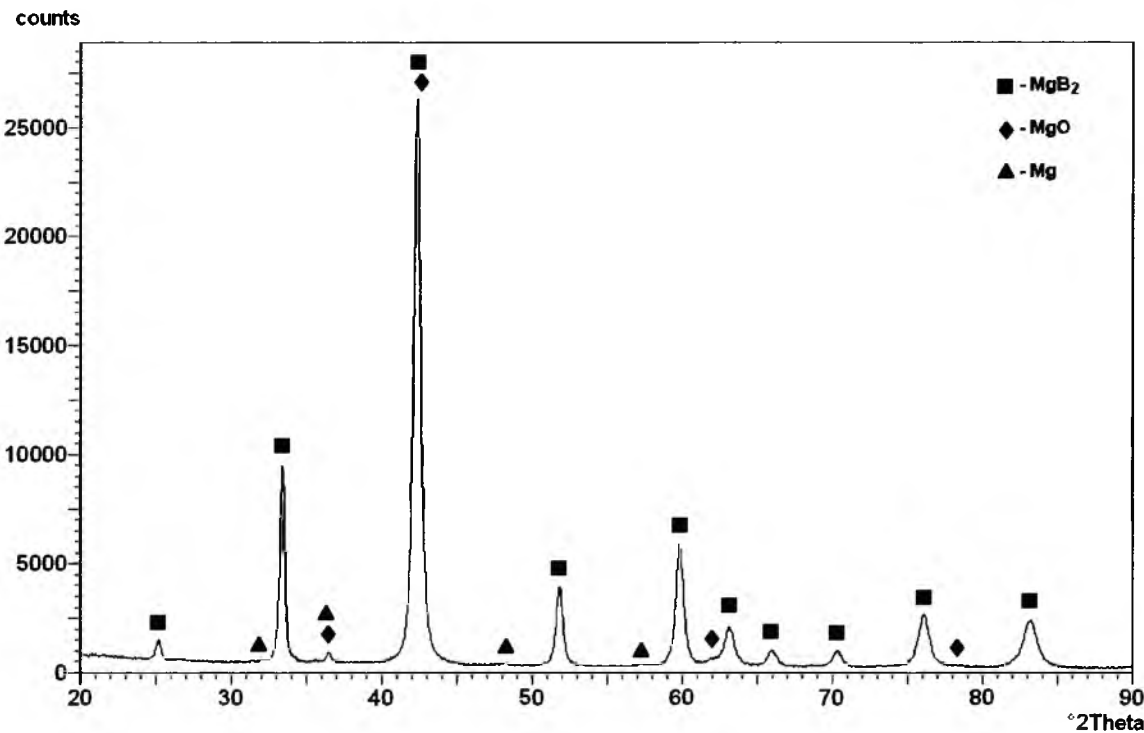
W tabeli 8 zestawiono uzyskane wyniki ilościowej analizy faz występujących w materiale wyjściowym oraz spiekanych drutach  $MgB_2$ . Z tabeli 8 wynika, że w procesie spiekania drutów obserwuje się spadek ilościowy fazy  $MgB_2$  oraz  $Mg$  w porównaniu z materiałem wyjściowym, przy czym dla drutów dCu/Fe/ $MgB_2$ 7, dStal/Cu/ $MgB_2$ 7 i dStal/Cu/ $MgB_2$ 8 stwierdzono całkowity zanik fazy  $Mg$ . W przypadku drutów dCu/Fe/ $MgB_2$ 7 i dCu/Fe/ $MgB_2$ 8 spadkowi ilości fazy  $MgB_2$  oraz  $Mg$  towarzyszył wzrost ilościowy fazy  $MgO$ . Z kolei w przypadku drutów dStal/Cu/ $MgB_2$ 7 i dStal/Cu/ $MgB_2$ 8 stwierdzono, że wraz ze spadkiem ilościowym fazy  $MgB_2$  i  $Mg$  następuje wzrost ilościowy fazy  $MgO$  (drut dStal/Cu/ $MgB_2$ 8) oraz pojawiają się dodatkowe fazy tj.:  $MgB_4$  oraz  $MgCu_2$ . Analiza rentgenowska potwierdziła wcześniejsze obliczenia szybkości zachodzenia reakcji  $Cu$  z  $Mg$  i  $MgB_2$ , iż największy wzrost ilościowy fazy  $MgCu_2$  zaobserwowano w drucie dStal/Cu/ $MgB_2$ 8 spiekany w temperaturze 850°C. Ilość fazy  $MgCu_2$  zmieniła się z 2,1(1) % wag., dla drutu dStal/Cu/ $MgB_2$ 7 do 9,9(1) % wag. dla drutu dStal/Cu/ $MgB_2$ 8. Podobnie, wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania następował wzrost ilościowy fazy  $Cu$ . Ilość tej fazy rosła z 1,9(1) % wag., dla drutu dStal/Cu/ $MgB_2$ 7 spiekane w temperaturze 750°C do 16,7(4) % wag. dla drutu dStal/Cu/ $MgB_2$ 8 spiekane w temperaturze 850°C.

**Tabela 8.** Ilościowy udział faz wchodzących w skład materiału wyjściowego oraz drutów  $MgB_2$

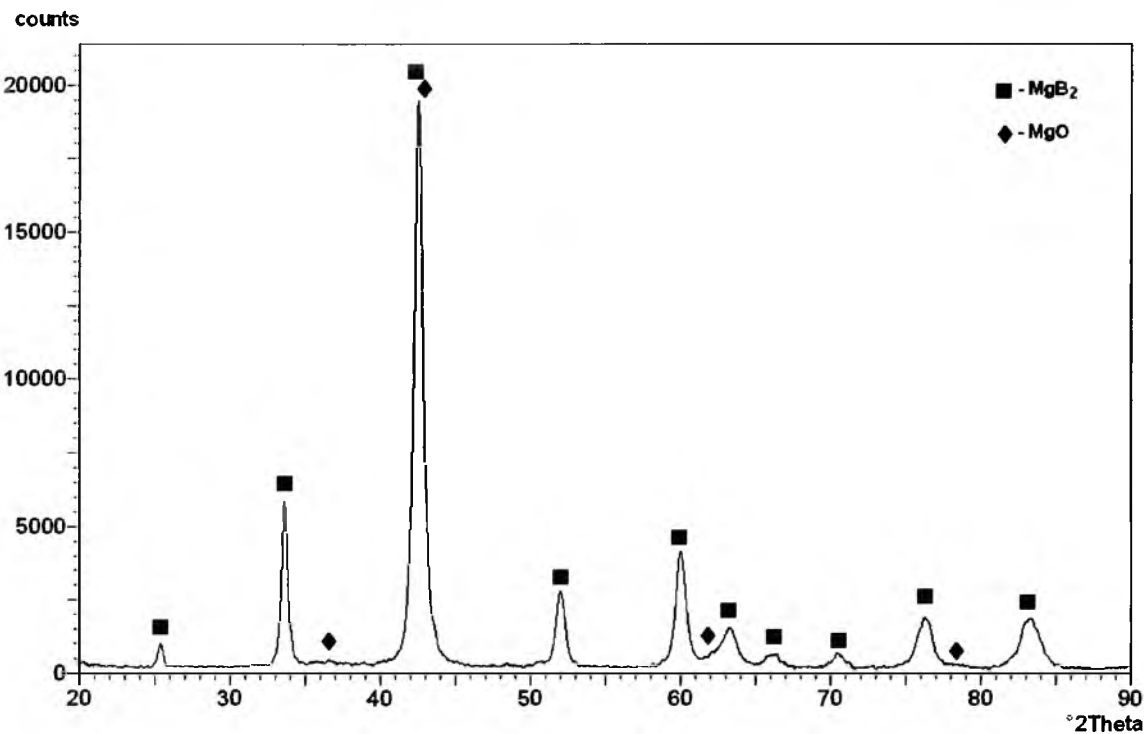
DRUTY	$MgB_2$ [% wag.]	$MgB_4$ [% wag.]	$MgO$ [% wag.]	Mg [% wag.]	$SiO_2$ [% wag.]	Fe [% wag.]	$MgCu_2$ [% wag.]	Cu [% wag.]
Materiał wyjściowy (proszek $MgB_2$ )	95,6(5)	—	3,6(3)	0,5(1)	0,3(1)	—	—	—
drut dCu/Fe/ $MgB_2$ 7 wyrzewan w temperaturze 750°C	93,9(6)	—	5,1(3)	—	1,0(1)	—	—	—
drut dCu/Fe/ $MgB_2$ 8 wyrzewan w temperaturze 850°C	94,2(5)	—	4,3(3)	0,2(1)	0,4(1)	0,9(1)	—	—
drut dStal/Cu/ $MgB_2$ 7 wyrzewan w temperaturze 750°C	87,2(4)	5,3(2)	2,8(1)	—	0,7(1)	—	2,1(1)	1,9(1)
drut dStal/Cu/ $MgB_2$ 8 wyrzewan w temperaturze 850°C	16,2(4)	51,7(8)	5,6(4)	—	—	—	9,9(1)	16,7(4)

**9.5.3. Analiza fazowa prętów  $MgB_2$  otrzymanych techniką PIT z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową**

Na Rys. 62 – 65 przedstawiono dyfraktogramy prętów  $MgB_2$  otrzymanych po konsolidacji metodą wybuchową. Analiza składu fazowego pozwala stwierdzić, że otrzymane pręty  $MgB_2$  wolne są od dodatkowych faz, a zidentyfikowanymi fazami są jedynie te ujawnione w materiale wyjściowym (Rys. 57). We wszystkich prętach występowały fazy  $MgB_2$  oraz  $MgO$ , ponadto w pręcie 1Cu/Fe/ $MgB_2$  stwierdzono obecność fazy Mg, a w pręcie 1Stal/Cu/Fe/ $MgB_2$  obecność faz Mg i  $SiO_2$ . Analiza składu fazowego potwierdziła obserwacje metalograficzne (Rys. 43, 44), iż w procesie wybuchowej konsolidacji proszku  $MgB_2$  nie dochodzi do reakcji między proszkiem  $MgB_2$ , a materiałem rurek wewnętrznych wykonanych z żelaza i miedzi.

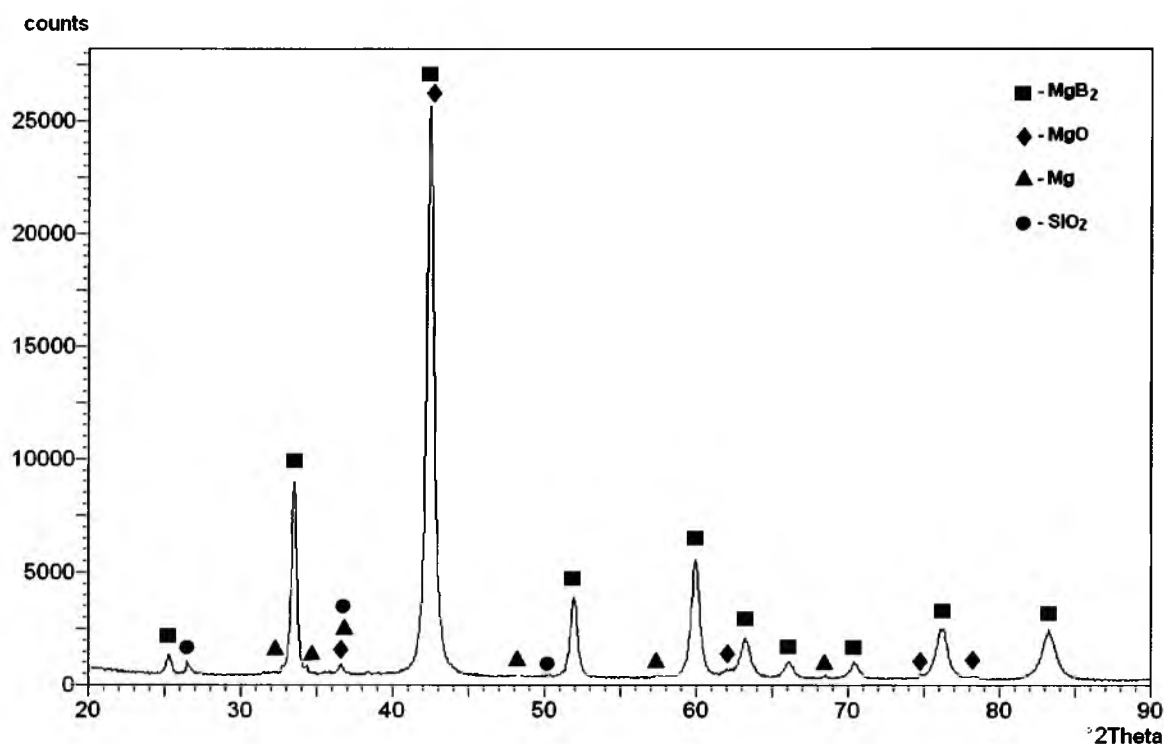


Rys. 62. Dyfraktogram pręta 1Cu/Fe/ $MgB_2$  po konsolidacji metodą wybuchową.

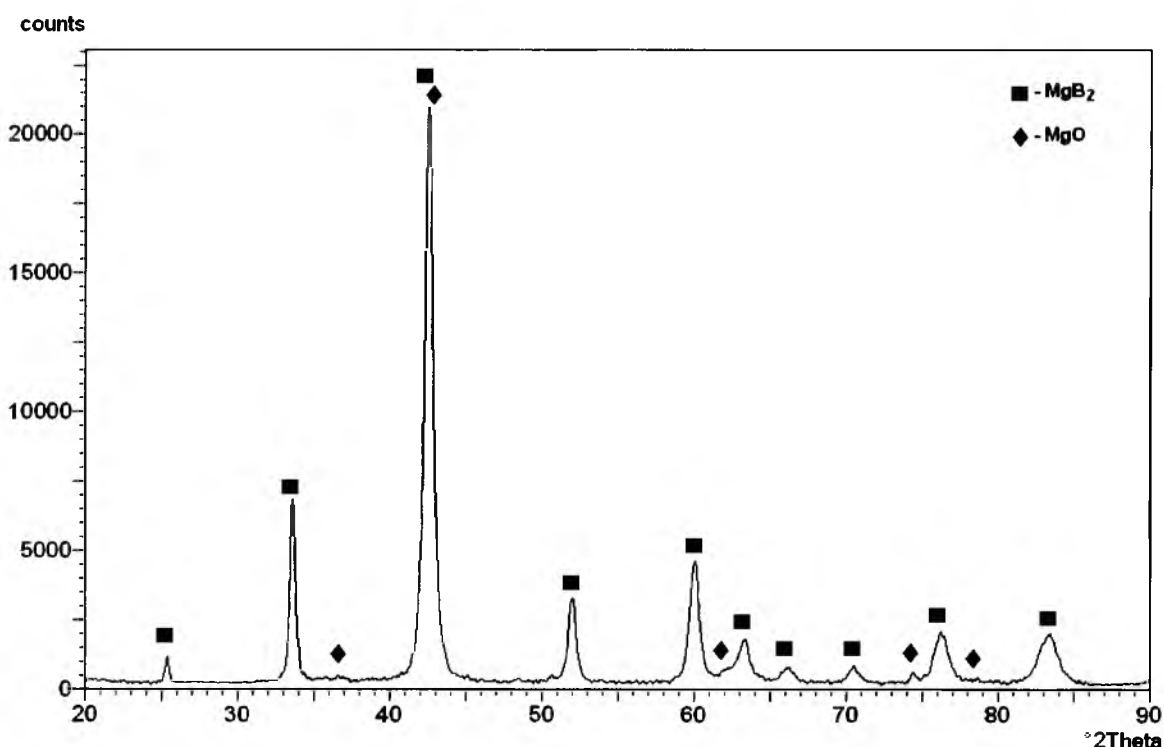


Rys. 63. Dyfraktogram pręta 2Cu/Fe/ $MgB_2$  po konsolidacji metodą wybuchową.





Rys. 64. Dyfraktogram pręta 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> po konsolidacji metodą wybuchową.



Rys. 65. Dyfraktogram pręta 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> po konsolidacji metodą wybuchową.

W tabeli 9 zestawiono otrzymane wyniki ilościowej analizy faz ujawnionych w materiale wyjściowym oraz skonsolidowanych prętach MgB<sub>2</sub>. Przeprowadzona analiza pokazała, iż konsolidacja proszku MgB<sub>2</sub> metodą wybuchową nie prowadzi do spadku ilości

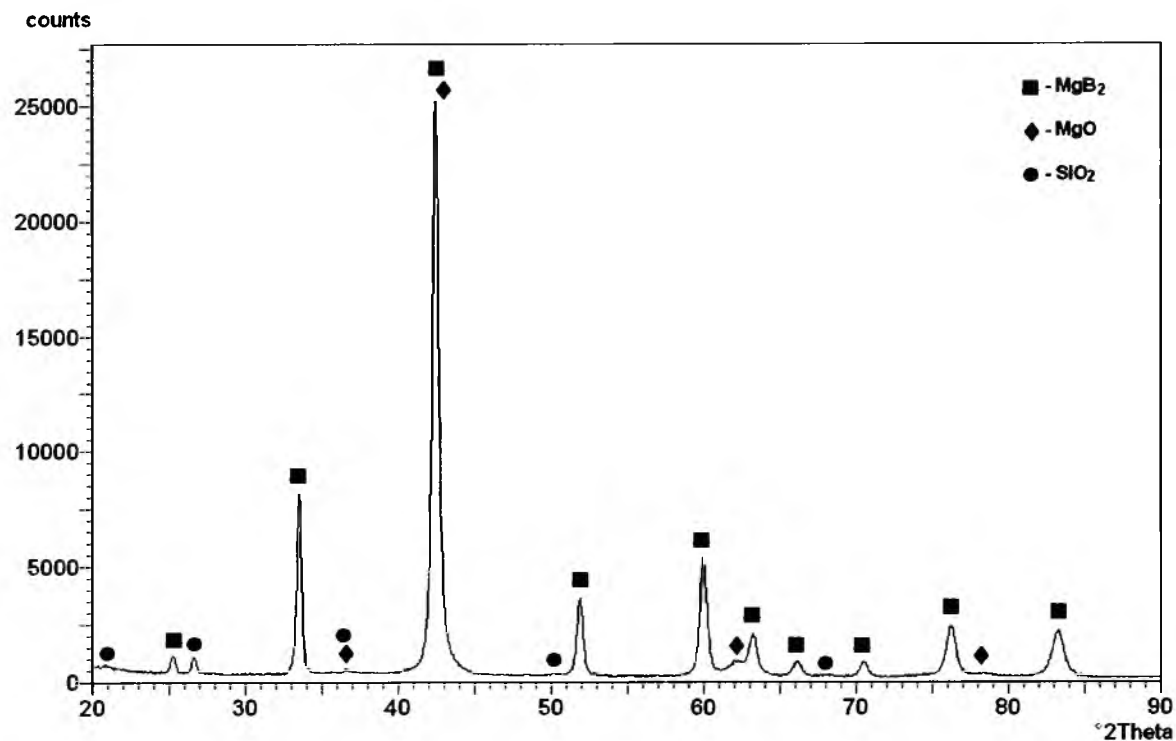
fazy podstawowej MgB<sub>2</sub>. Stwierdzono natomiast nieznaczny wzrost ilościowy fazy MgB<sub>2</sub> w porównaniu do ilości tej fazy w materiale wyjściowym. Oprócz wzrostu ilościowego fazy MgB<sub>2</sub>, w prętach 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>, 2Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> oraz 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> stwierdzono również wzrost ilościowy fazy MgO. Jednocześnie stwierdzono, że wzrostowi ilościowemu fazy MgB<sub>2</sub> oraz MgO towarzyszy odpowiednio spadek oraz zanik fazy Mg. Na tej podstawie można wnioskować, że ilościowy wzrost faz MgB<sub>2</sub> oraz MgO związany jest ze spadkiem bądź zanikiem fazy Mg.

**Tabela 9.** Ilościowy udział faz wchodzących w skład materiału wyjściowego i prętów MgB<sub>2</sub>

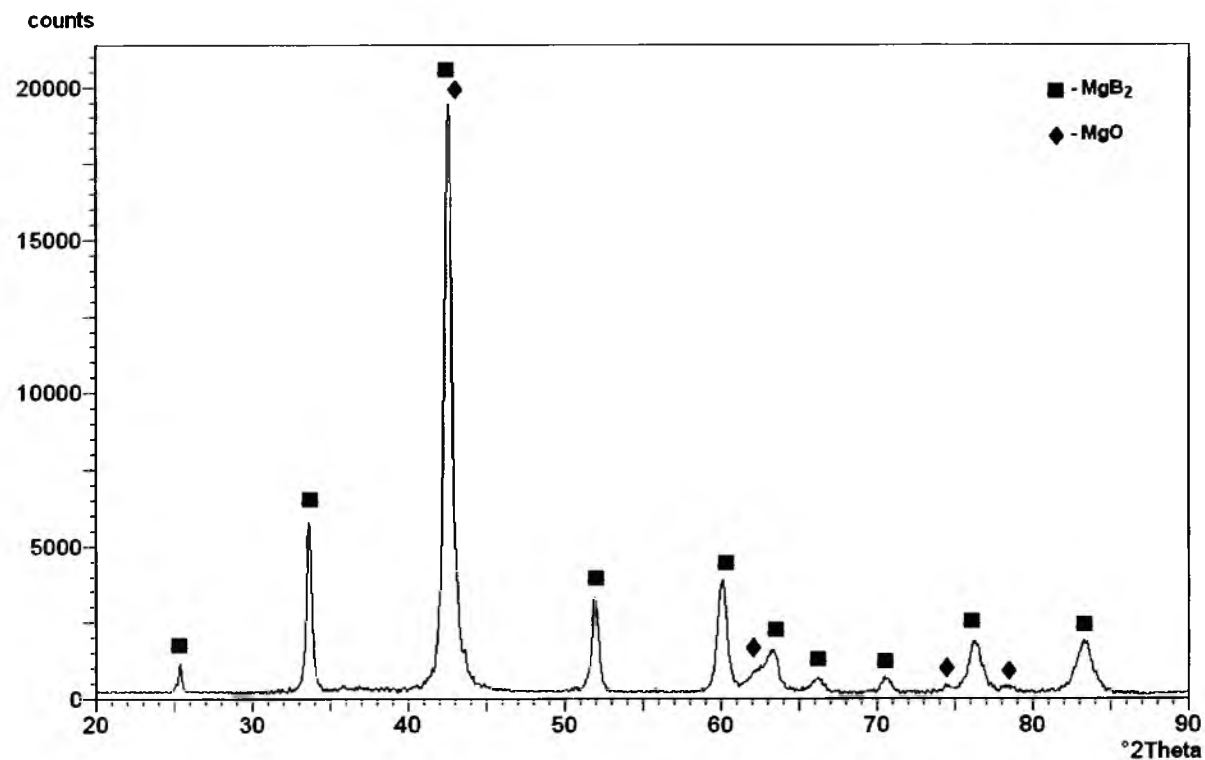
PRĘTY	MgB <sub>2</sub> [% wag.]	MgO [% wag.]	Mg [% wag.]	SiO <sub>2</sub> [% wag.]
Materiał wyjściowy (proszek MgB <sub>2</sub> )	95,6(5)	3,6(3)	0,5(1)	0,3(1)
Pręt 1Cu/Fe/MgB <sub>2</sub>	95,8(5)	3,8(2)	0,4(1)	—
Pręt 2Cu/Fe/MgB <sub>2</sub>	96,1(6)	3,9(2)	—	—
Pręt 1Stal/Cu/MgB <sub>2</sub>	96,1(6)	3,2(2)	0,3(1)	0,4(1)
Pręt 2Stal/Cu/MgB <sub>2</sub>	96,1(5)	3,9(2)	—	—

#### **9.5.4. Analiza fazowa wygrzewanych prętów MgB<sub>2</sub> otrzymanych techniką PIT z konsolidacją proszku MgB<sub>2</sub> metodą wybuchową**

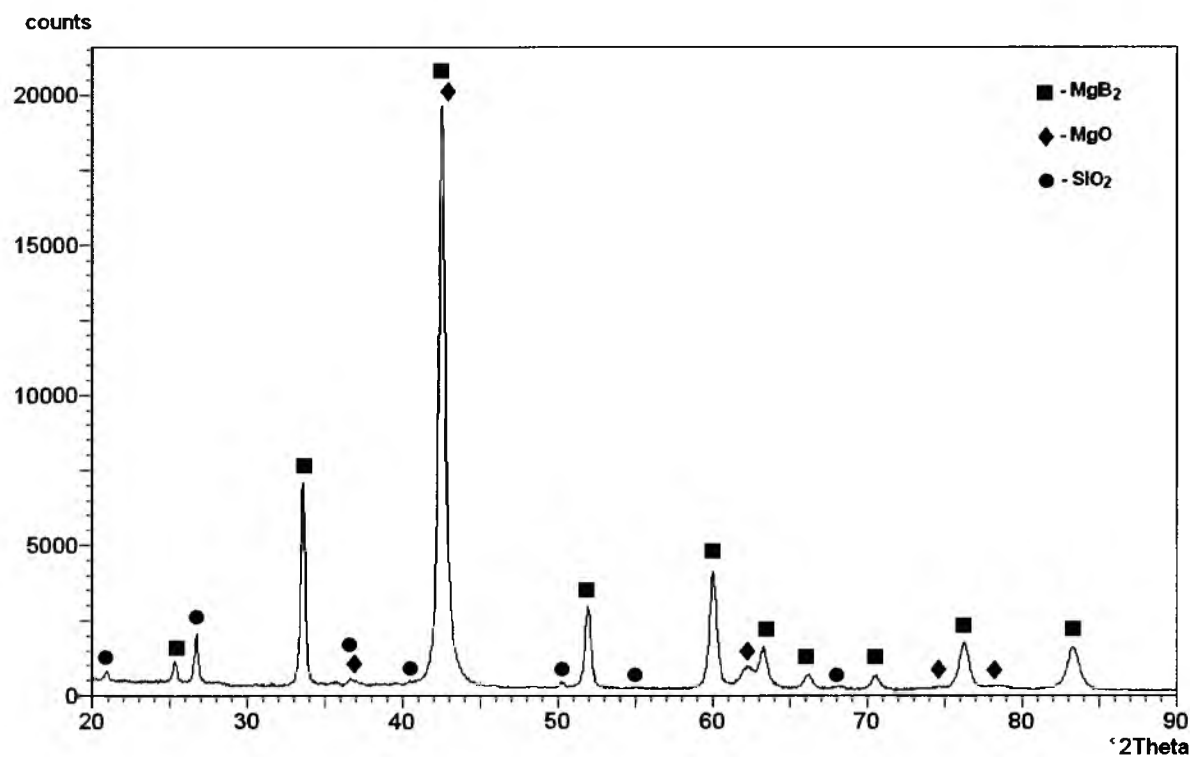
Na Rys. 66 – 69 przedstawiono dyfraktogramy wygrzewanych prętów MgB<sub>2</sub> otrzymanych z wykorzystaniem wewnętrznej rurki z żelaza. Przeprowadzona analiza fazowa tych prętów ujawniła w nich obecność faz MgB<sub>2</sub> i MgO oraz całkowity zanik fazy Mg. Zanik fazy Mg świadczyć może o reakcji Mg z MgB<sub>2</sub> oraz MgO bądź może świadczyć o jego odparowaniu z układu. Ponadto w prętach 2Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>7 i 2Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 stwierdzono zanik fazy SiO<sub>2</sub>. Jak można było oczekiwać, na podstawie obserwacji metalograficznych (Rys. 49, 50) w prętach MgB<sub>2</sub> nie ujawniono dodatkowych faz. Wnioskować stąd można, iż w procesie ich wygrzewanie nie dochodzi do reakcji MgB<sub>2</sub> z materiałem żelaznej rurki.



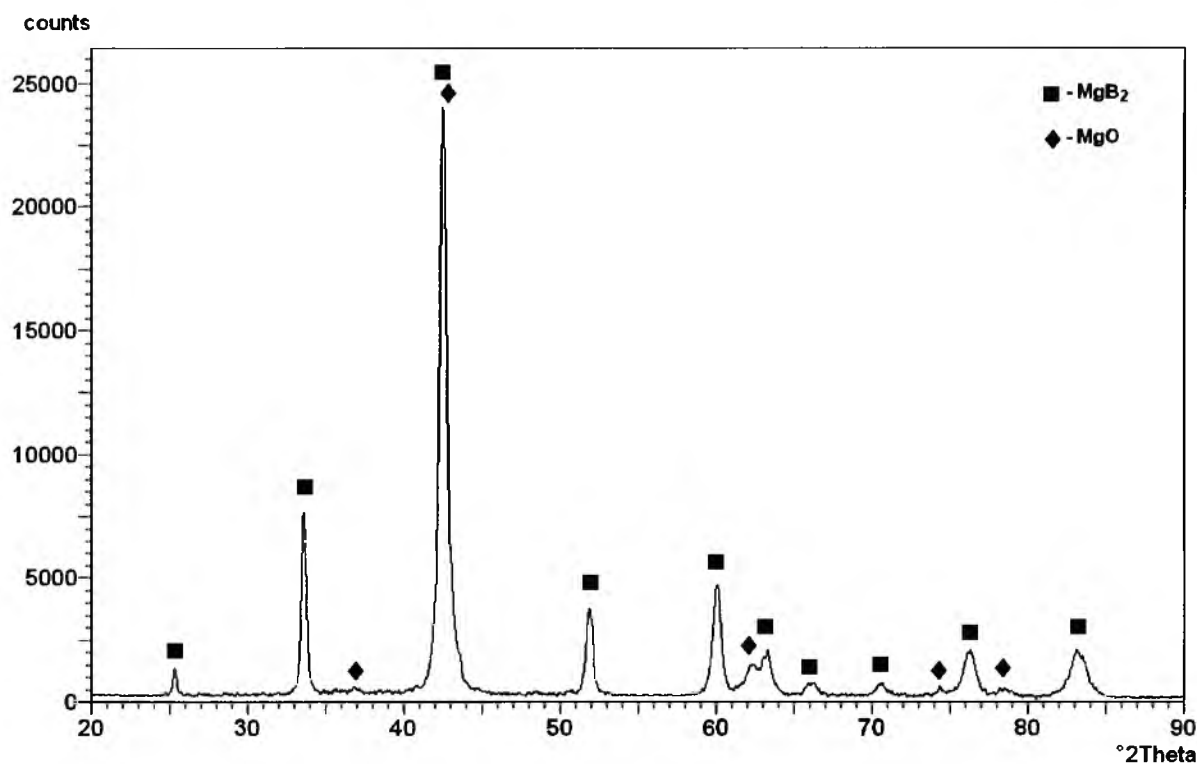
Rys. 66. Dyfraktogram pręta 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>7 po konsolidacji metodą wybuchową i wygrzewaniu w temperaturze 750°C.



Rys. 67. Dyfraktogram pręta 2Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>7 po konsolidacji metodą wybuchową i wygrzewaniu w temperaturze 750°C.



Rys. 68. Dyfraktogram pręta 1Cu/Fe/MgB<sub>2.8</sub> po konsolidacji metodą wybuchową i wygrzewaniu w temperaturze 850°C.



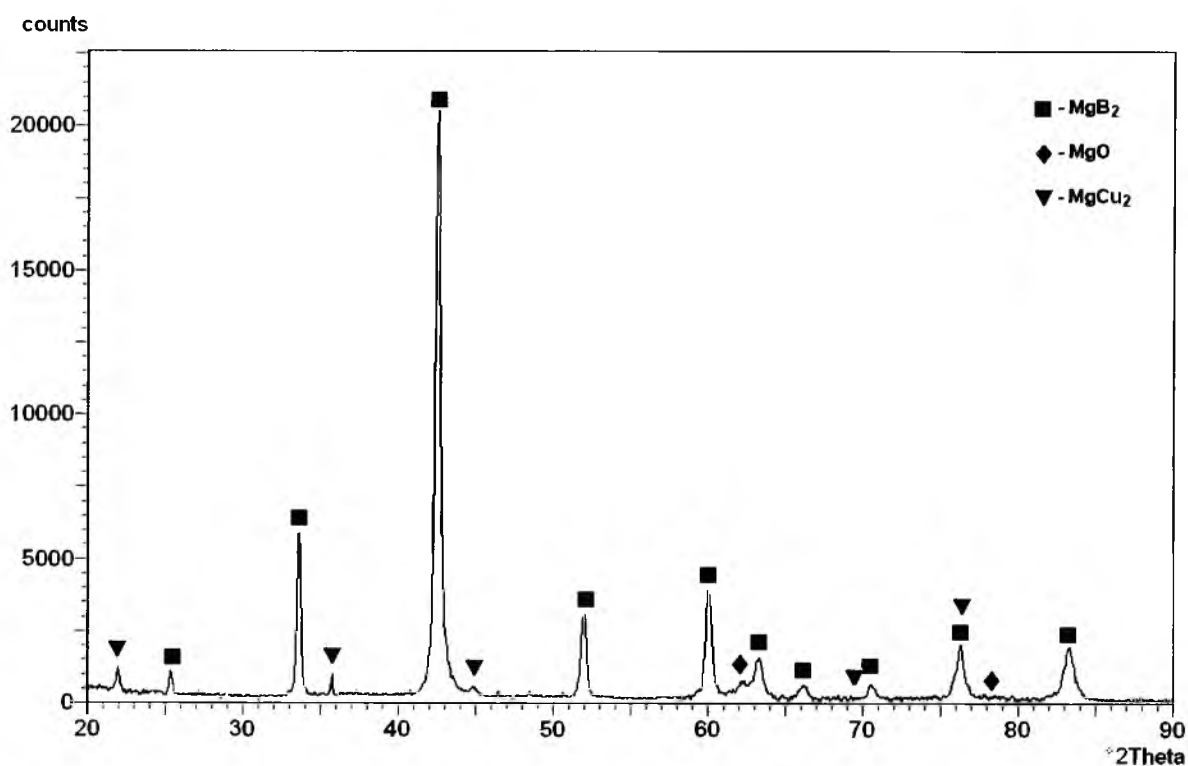
Rys. 69. Dyfraktogram pręta 2Cu/Fe/MgB<sub>2.8</sub> po konsolidacji metodą wybuchową i wygrzewaniu w temperaturze 850°C.

W tabeli 10 podano wyniki ilościowej analizy faz przeprowadzonej dla materiału wyjściowego oraz wygrzewanych prętów  $MgB_2$  otrzymanych z wykorzystaniem wewnętrznej rurki z żelaza. W wyniku przeprowadzonej analizy prętów  $MgB_2$  stwierdzono spadek ilości fazy  $MgB_2$  oraz zanik fazy Mg z jednoczesnym wzrostem ilości fazy  $MgO$ , w porównaniu do ilości tych faz w materiale wyjściowym. Jednocześnie stwierdzono, że wzrost temperatury wygrzewania z temperatury  $750^{\circ}C$  do temperatury  $850^{\circ}C$  prowadzi do otrzymania prętów  $MgB_2$  o zmniejszonej ilości fazy  $MgB_2$  i większej ilości fazy  $MgO$ . Dla wygrzewanych prętów otrzymanych po umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 8 i 15 GPa, ilość fazy  $MgB_2$  zmieniła się z 94,6(6) % wag. dla pręta 1Cu/Fe/ $MgB_2$ 7 do 90,9(9) % wag. dla pręta 1Cu/Fe/ $MgB_2$ 8. Z kolei wzrost ilościowy fazy  $MgO$  nastąpił z 5,1(5) % wag. dla pręta 1Cu/Fe/ $MgB_2$ 7 do 7,5(3) % wag. dla pręta 1Cu/Fe/ $MgB_2$ 8. Natomiast dla wygrzewanych prętów otrzymanych po podwójnym umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa, ilość fazy  $MgB_2$  zmieniła się z 94,7(6) % wag. dla pręta 2Cu/Fe/ $MgB_2$ 7 do 91,3(5) % wag. dla pręta 2Cu/Fe/ $MgB_2$ 8. W przypadku fazy  $MgO$  jej ilość wzrastała z 5,3(2) % wag. dla pręta 2Cu/Fe/ $MgB_2$ 7 do 8,7(2) % wag. dla pręta 2Cu/Fe/ $MgB_2$ 8. Na tej podstawie można wnioskować, że korzystniejszym rozwiązaniem, w procesie otrzymywania wygrzewanych prętów  $MgB_2$ , jest zastosowanie temperatur wygrzewania niższych od  $850^{\circ}C$ . Na uwagę zasługuje również fakt, iż w procesie wygrzewania pręta 1Cu/Fe/ $MgB_2$ 8 zaobserwowano wzrost ilościowy fazy  $SiO_2$ .

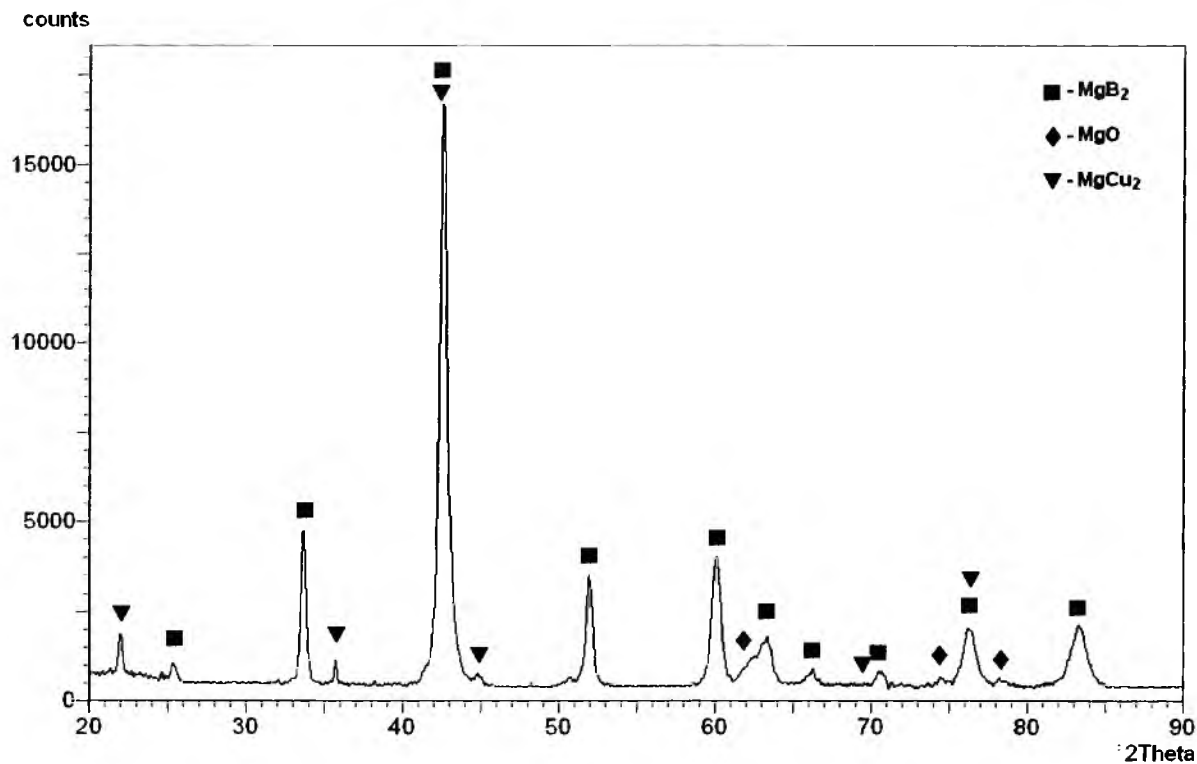
**Tabela 10.** Ilościowy udział faz wchodzących w skład materiału wyjściowego i wygrzewanych prętów  $MgB_2$

PRÓBKA	$MgB_2$ [% wag.]	$MgO$ [% wag.]	Mg [% wag.]	$SiO_2$ [% wag.]
Materiał wyjściowy (proszek $MgB_2$ )	95,6(5)	3,6(3)	0,5(1)	0,3(1)
Pręt 1Cu/Fe/ $MgB_2$ 7 wygrzewany w temperaturze $750^{\circ}C$	94,6(6)	5,1(5)	—	0,3(1)
Pręt 2Cu/Fe/ $MgB_2$ 7 wygrzewany w temperaturze $750^{\circ}C$	94,7(6)	5,3(2)	—	—
Pręt 1Cu/Fe/ $MgB_2$ 8 wygrzewany w temperaturze $850^{\circ}C$	90,9(9)	7,5(3)	—	1,6(2)
Pręt 2Cu/Fe/ $MgB_2$ 8 wygrzewany w temperaturze $850^{\circ}C$	91,3(5)	8,7(2)	—	—

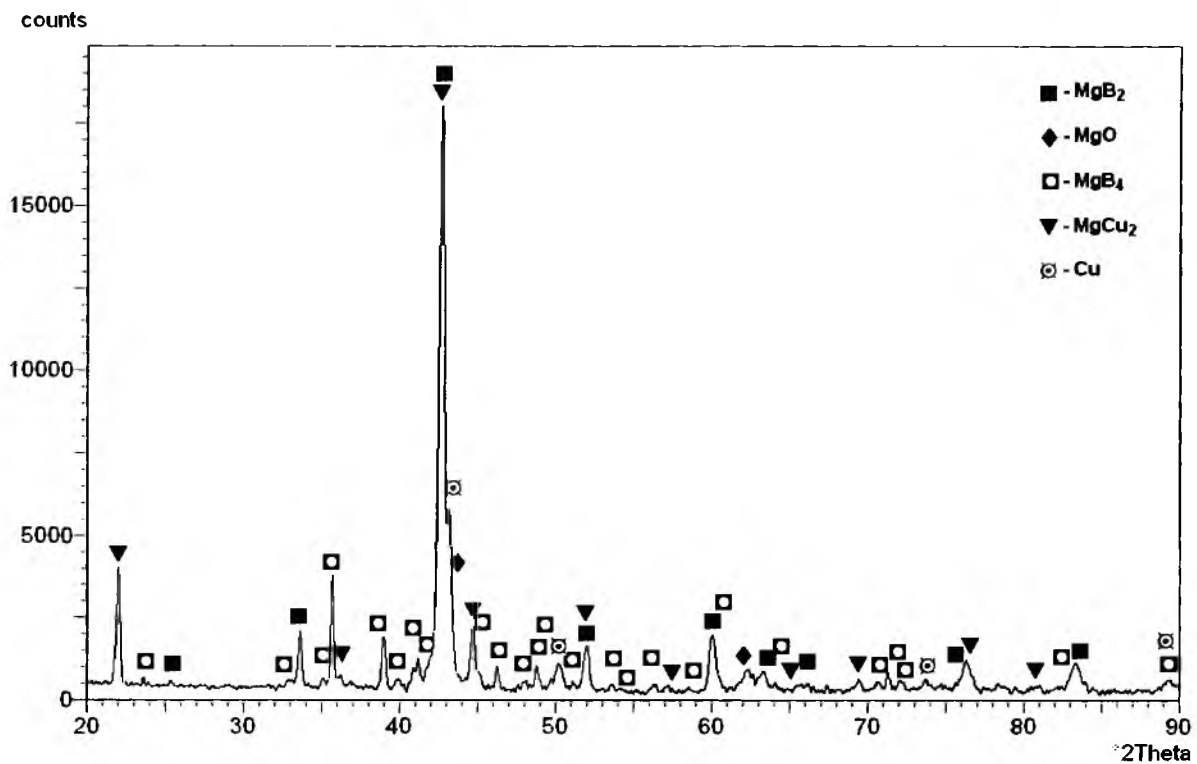
Na Rys. 70 – 73 przedstawiono dyfraktogramy wygrzewanych prętów  $\text{MgB}_2$  otrzymanych z wykorzystaniem wewnętrznej rurki z miedzi. Przeprowadzona analiza fazowa tych prętów pokazała obecność w nich fazy podstawowej  $\text{MgB}_2$  oraz dodatkowej fazy  $\text{MgCu}_2$ . Ponadto w prętach 1Sta/Cu/ $\text{MgB}_{27}$ , 2Sta/Cu/ $\text{MgB}_{27}$  oraz 1Sta/Cu/ $\text{MgB}_{28}$  ujawniono istnienie fazy  $\text{MgO}$ , a w prętach 1Sta/Cu/ $\text{MgB}_{28}$  i 2Sta/Cu/ $\text{MgB}_{28}$  stwierdzono obecność dodatkowych faz, tj.:  $\text{MgB}_4$  oraz Cu. Analiza rentgenowska potwierdziła wcześniejsze obserwacje metalograficzne, iż wygrzewanie prętów otrzymanych w wewnętrznej rurce z miedzi prowadzi do dyfuzji miedzi do rdzenia  $\text{MgB}_2$  oraz jej reakcji z  $\text{MgB}_2$  lub Mg. Na uwagę zasługuje fakt, iż fazy  $\text{MgB}_4$  i Cu obecne były jedynie w prętach  $\text{MgB}_2$  wygrzewanych w temperaturze  $850^\circ\text{C}$  (Rys. 72, 73). Stąd można stwierdzić, że obniżenie temperatury wygrzewania pozwoli otrzymać rdzenie  $\text{MgB}_2$  wolne od obcych faz. Ciekawym wydaje się być fakt, że wszystkie otrzymane pręty wykazywały zanik faz Mg oraz  $\text{SiO}_2$ . Należy przyjąć, że zanik fazy Mg związany jest z pojawieniem się fazy  $\text{MgCu}_2$ . Natomiast obecność fazy  $\text{MgB}_4$  może świadczyć o rozpadzie fazy  $\text{MgB}_2$ , co było wcześniej pokazane w pracy [104].



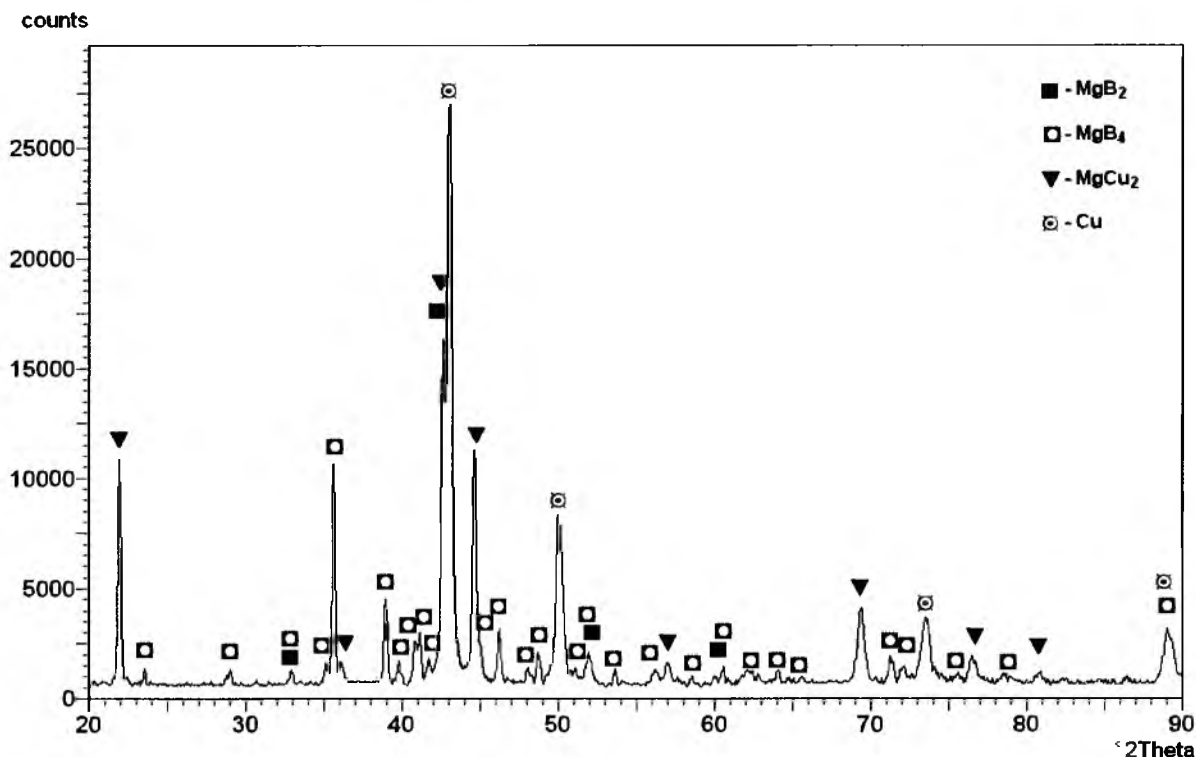
Rys. 70. Dyfraktogram pręta 1Sta/Cu/ $\text{MgB}_{27}$  po konsolidacji metodą wybuchową i wygrzewaniu w temperaturze  $750^\circ\text{C}$ .



Rys. 71. Dyfraktogram pręta 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 po konsolidacji metodą wybuchową i wygrzewaniu w temperaturze 750°C.



Rys. 72. Dyfraktogram pręta 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>8 po konsolidacji metodą wybuchową i wygrzewaniu w temperaturze 850°C.



Rys. 73. Dyfraktogram pręta 2Stal/Cu/MgB<sub>28</sub> po konsolidacji metodą wybuchową i wygrzewaniu w temperaturze 850°C.

W tabeli 11 zestawiono wyniki ilościowej analizy faz materiału wyjściowego oraz wygrzewanych prętów  $MgB_2$  otrzymanych z wykorzystaniem wewnętrznej rurki z miedzi. Przeprowadzona analiza pokazuje, iż w procesie wygrzewania tych prętów, następuje spadek ilościowy fazy  $MgB_2$  oraz zanik fazy  $Mg$ . Jak można było oczekiwać największy spadek ilościowy fazy  $MgB_2$  zaobserwowano w prętach wygrzewanych przy temperaturze 850°C. Stwierdzono, że ilość fazy  $MgB_2$  zmniejszyła się z 93,8(4) % wag. dla pręta 1Stal/Cu/MgB<sub>27</sub> do 46,6(1) % wag. dla pręta 1Sta/Cu/MgB<sub>28</sub> oraz z 90,4(9) % wag. dla pręta 2Stal/Cu/MgB<sub>27</sub> do 1,4(1) % wag. dla pręta 2Sta/Cu/MgB<sub>28</sub>. Ponadto, w przypadku prętów 1Sta/Cu/MgB<sub>28</sub> oraz 2Sta/Cu/MgB<sub>28</sub> stwierdzono, że spadkowi ilościowemu fazy  $MgB_2$  oraz zanikowi fazy  $Mg$  towarzyszy pojawienie się fazy  $MgB_4$ . Okazuje się, że największy wzrost ilościowy tej fazy nastąpił w wygrzewanym pręcie 2Stal/Cu/MgB<sub>28</sub>. Przypuszcza się, że wzrost ilościowy fazy  $MgB_4$  związany jest z rozpadem fazy  $MgB_2$  [104]. Przeprowadzona ilościowa analiza faz potwierdziła wcześniejsze obliczenia szybkości dyfuzji Cu do  $MgB_2$  (Rys. 53, 54). Na podstawie otrzymanych danych widać, że wzrost ilości fazy  $MgCu_2$  w prętach  $MgB_2$  następuje wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Wzrost temperatury wygrzewania spowodował również, iż w prętach wygrzewanych w temperaturze 850°C pojawiła się faza Cu. Należy przyjąć, że obecność fazy Cu związana jest z dyfuzją Cu z miedzianej rurki do



rdzenia  $MgB_2$ . Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że szczególnie szybki zanik fazy podstawowej  $MgB_2$  oraz szybki wzrost ilościowy faz dodatkowych obserwuje się w wygrzewanym przy temperaturze  $850^{\circ}C$  pręcie otrzymanym po podwójnym umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa. Na tej podstawie można wnioskować, że dla tego typu prętów nie należy stosować wygrzewania powyżej temperatury  $750^{\circ}C$ .

**Tabela 11.** Ilościowy udział faz wchodzących w skład materiału wyjściowego i wygrzewanych prętów  $MgB_2$ .

PRÓBKĄ	$MgB_2$ [% wag.]	$MgB_4$ [% wag.]	$MgO$ [% wag.]	Mg [% wag.]	$SiO_2$ [% wag.]	$MgCu_2$ [% wag.]	Cu [% wag.]
Materiał wyjściowy (proszek $MgB_2$ )	95,6(5)	—	3,6(3)	0,5(1)	0,3(1)	—	—
Pręt 1Stal/Cu/ $MgB_2$ 7 wygrzewany w temperaturze $750^{\circ}C$	93,8(4)	—	5,1(5)	—	—	3,7(3)	—
Pręt 2Stal/Cu/ $MgB_2$ 7 wygrzewany w temperaturze $750^{\circ}C$	90,4(9)	—	8,1(4)	—	—	1,5(2)	—
Pręt 1Stal/Cu/ $MgB_2$ 8 wygrzewany w temperaturze $850^{\circ}C$	46,6(1)	32,3(5)	6,0(3)	—	—	9,3(3)	5,8(2)
Pręt 2Stal/Cu/ $MgB_2$ 8 wygrzewany w temperaturze $850^{\circ}C$	1,4(1)	55,2(3)	—	—	—	19,1(2)	24,3(3)

W oparciu o dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane dla materiału wyjściowego oraz otrzymanych drutów i prętów  $MgB_2$ , stosując metodę Rietvelda, wyznaczono wartości parametrów sieciowych występujących faz. Wyznaczone wartości parametrów sieciowych faz występujących w materiale wyjściowym oraz otrzymanych drutach i prętach  $MgB_2$  wraz z odpowiadającymi im wartościami ICDD przedstawiono w tabelach 12 – 15. Na podstawie otrzymanych danych stwierdzono, że parametry sieciowe wszystkich faz ujawnionych w materiale wyjściowym mają nieznacznie mniejsze wartości parametrów sieciowych w odniesieniu do wartości wzorcowych. Większą wartość parametru sieciowego  $a_0$  ujawniono jedynie dla fazy Mg i MgO.

Analiza wyznaczonych wartości parametrów sieciowych fazy  $MgB_2$  (Tabela 12) w spiekanych drutach pokazuje, iż wzrost temperatury spiekania drutów z temperatury  $750^{\circ}C$  do temperatury  $850^{\circ}C$  prowadzi do wzrostu wartości parametrów sieciowych  $a_0$  i  $c_0$  tej fazy. Jedynie w spiekanym drucie dStal/Cu/ $MgB_2$ 8 w temperaturze  $850^{\circ}C$  wartość parametru  $a_0$

fazy MgB<sub>2</sub> uległa zmniejszeniu osiągając wartość mniejszą od wartości wyznaczonej dla tej fazy w materiale wyjściowym. Przypuszcza się, że jest to związane z obecnością dużej ilości dodatkowych faz jak: MgB<sub>4</sub>, MgCu<sub>2</sub> oraz Cu w tym drucie (Tabela 8). Ponadto, zmniejszenie wartości parametru sieciowego  $a_0$  fazy MgB<sub>2</sub> może być również spowodowane jej podstawieniowym domieszkowaniem. Na uwagę zasługuje również fakt, iż w drucie tym zaobserwowano wzrost wartości parametru sieciowego  $a_0$  dla faz MgB<sub>4</sub> i Cu.

Tabela 12. Wartości parametrów sieciowych faz zidentyfikowanych w drutach  $\text{MgB}_2$

Faza	MgB <sub>2</sub>		MgB <sub>4</sub>		MgO		Mg		SiO <sub>2</sub>		Fe		MgCu <sub>2</sub>		Cu	
Grupa przestrzenna	P 6/mmm		P nma		F m $\bar{3}$ m		P 6 <sub>3</sub> /mmc		P 3 <sub>2</sub> 1		I m $\bar{3}$ m		F d $\bar{3}$ m		F m $\bar{3}$ m	
	Parametr sieciowy [nm]															
	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>
Dane katalogowe (ICDD)	0.30864	0.35215	0.5464	0.4426	0.7472	0.42200	0.52104	0.32095	0.52104	0.49134	0.54052	0.28664	0.54052	0.7034	0.3615	
Materiał wyjściowy (proszek MgB <sub>2</sub> )	0.30848(4)	0.35203(5)	—	—	—	0.42271(6)	0.52062(7)	0.32143(4)	0.52062(7)	0.49083(8)	0.54046(9)	—	0.54046(9)	—	—	
Drut dCu/Fe/MgB <sub>2.7</sub> wygrzewany w temperaturze 750°C	0.30851(4)	0.35213(5)	—	—	—	0.42202(6)	—	—	—	0.49108(7)	0.54122(8)	—	0.54122(8)	—	—	
Drut dCu/Fe/MgB <sub>2.8</sub> wygrzewany w temperaturze 850°C	0.30861(4)	0.35217(5)	—	—	—	0.42203(6)	0.52051(8)	0.32155(4)	0.52051(8)	0.49141(7)	0.54051(8)	0.28662(3)	0.54051(8)	—	—	
Drut dStal/Cu/MgB <sub>2.7</sub> wygrzewany w temperaturze 750°C	0.30851(4)	0.35219(5)	0.54609(8)	0.43999(7)	0.7460(1)	0.42197(6)	—	—	—	0.49137(7)	0.54252(8)	—	0.54252(8)	0.7035(1)	0.36234(5)	
Drut dStal/Cu/MgB <sub>2.8</sub> wygrzewany w temperaturze 850°C	0.30843(4)	0.35232(5)	0.54625(8)	0.43983(7)	0.7459(1)	0.42201(6)	—	—	—	—	—	—	—	0.7031(1)	0.36275(5)	

Porównując wartości parametrów sieciowych  $a_0$  i  $c_0$  (Tabela 13) fazy MgB<sub>2</sub> materiału wyjściowego z parametrami sieciowymi fazy MgB<sub>2</sub> prętów 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> i 2Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> otrzymanych po konsolidacji metodą wybuchową stwierdzono, że pręty charakteryzują się mniejszymi wartościami parametrów sieciowych  $a_0$  i  $c_0$  w stosunku do wartości tych parametrów otrzymanych dla materiału wyjściowego. Ponadto ujawniono, że wartości parametrów  $a_0$  i  $c_0$  fazy MgB<sub>2</sub> pręta 2Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> są mniejsze w porównaniu z wartościami tych parametrów otrzymanymi dla pręta 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>. W przypadku prętów 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> i 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> stwierdzono, że oba pręty mają jednakowe wartości parametru sieciowego  $c_0$ . Jednocześnie stwierdzono, że parametry sieciowe tych prętów mają wartości odpowiednio większe i prawie równe w odniesieniu do parametrów  $a_0$  i  $c_0$  fazy MgB<sub>2</sub> materiału wyjściowego.

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że wartości parametrów sieciowych  $a_0$  i  $c_0$  fazy MgB<sub>2</sub> prętów otrzymanych po dwukrotnym umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa nie różnią się znacząco od wartości tych samych parametrów sieciowych fazy MgB<sub>2</sub> prętów otrzymanych po umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 8 i 15 GPa.

**Tabela 13.** Wartości parametrów sieciowych faz zidentyfikowanych w otrzymanych prętach MgB<sub>2</sub>

Faza	MgB <sub>2</sub>		MgO	Mg		SiO <sub>2</sub>
Grupa przestrzenna	P 6/mmm		F m $\bar{3}$ m	P 6 <sub>3</sub> /mmc		P 3 <sub>2</sub> 1
	Parametr sieciowy [nm]					
	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>
Dane katalogowe (ICDD)	0,30864	0,35215	0,42200	0,32095	0,52104	0,54052
Materiał wyjściowy (proszek MgB <sub>2</sub> )	0,30848(4)	0,35203(5)	0,42271(6)	0,32143(4)	0,52062(7)	0,54046(9)
Pręt 1Cu/Fe/MgB <sub>2</sub>	0,30815(4)	0,35149(5)	0,42211(6)	0,32128(5)	0,52141(8)	—
Pręt 2Cu/Fe/MgB <sub>2</sub>	0,30809(4)	0,35141(5)	0,42216(6)	—	—	—
Pręt 1Stal/Cu/MgB <sub>2</sub>	0,30859(4)	0,35204(5)	0,42212(6)	0,32148(4)	0,52173(7)	0,54021(9)
Pręt 2Stal/Cu/MgB <sub>2</sub>	0,3086(4)	0,35204(5)	0,42212(6)	—	—	—

W tabeli 14 zestawiono wartości parametrów sieciowych faz zidentyfikowanych w wygrzewanych prętach  $\text{MgB}_2$  otrzymanych w wewnętrznej rurce z żelaza. Analiza wyznaczonych wartości parametrów sieciowych fazy  $\text{MgB}_2$  pozwala stwierdzić, że w pręcie 1Cu/Fe/ $\text{MgB}_2$ 8 po procesie wygrzewania w temperaturze 850°C obserwuje się wzrost wartości parametrów sieciowych  $a_0$  i  $c_0$  w porównaniu z odpowiednimi parametrami otrzymanymi dla pręta 1Cu/Fe/ $\text{MgB}_2$ 7 wygrzewanego w temperaturze 750°C. Podobne rezultaty uzyskano w pręcie 2Cu/Fe/ $\text{MgB}_2$ 8. Po procesie jego wygrzewania w temperaturze 850°C stwierdzono wzrost wartości parametrów sieciowych  $a_0$  i  $c_0$  fazy  $\text{MgB}_2$  w porównaniu do wartości tych parametrów w pręcie 2Cu/Fe/ $\text{MgB}_2$ 7 wygrzewanym w temperaturze 750°C. Na uwagę zasługuje fakt, iż pręty 2Cu/Fe/ $\text{MgB}_2$ 7 i 2Cu/Fe/ $\text{MgB}_2$ 8 dwukrotnie obciążone wybuchowo przy ciśnieniu 15 GPa ujawniają mniejsze wartości parametrów sieciowych  $a_0$  i  $c_0$  w porównaniu z prętami 1Cu/Fe/ $\text{MgB}_2$ 7 i 1Cu/Fe/ $\text{MgB}_2$ 8 obciążonymi wybuchowo przy ciśnieniu 8 i 15 GPa. W tych przypadkach należy przyjąć, że zmiany wartości parametrów sieciowych  $a_0$  i  $c_0$  związane są z procesem domieszkowania podstawieniowego fazy podstawowej jaką jest  $\text{MgB}_2$ .

Na tej podstawie można stwierdzić, że dwukrotne użycie materiału wybuchowego W2 pozwala otrzymać lepiej zagęszczony  $\text{MgB}_2$ , w porównaniu z  $\text{MgB}_2$  otrzymanym po zastosowaniu materiału wybuchowego W1, a następnie materiału wybuchowego W2.

Tabela 14. Wartości parametrów sieciowych faz zidentyfikowanych w wygrzewanych prętach MgB<sub>2</sub>

Faza	MgB <sub>2</sub>		MgO	Mg		SiO <sub>2</sub>
Grupa przestrzenna	P 6/mmm		F m $\bar{3}$ m	P 6 <sub>3</sub> /mmc		P 3,21
	Parametr sieciowy [nm]					
	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>
Dane katalogowe (ICDD)	0,30864	0,35215	0,42200	0,32095	0,52104	0,54052
Materiał wyjściowy (proszek MgB <sub>2</sub> )	0,30848(4)	0,35203(5)	0,42271(6)	0,32143(4)	0,52062(7)	0,54046(9)
Pręt 1Cu/Fe/MgB <sub>2</sub> 7 wygrzewany w temperaturze 750°C	0,30837(4)	0,35218(5)	0,42209(6)	—	—	0,54066(8)
Pręt 2Cu/Fe/MgB <sub>2</sub> 7 wygrzewany w temperaturze 750°C	0,30835(4)	0,35188(5)	0,42214(6)	—	—	—
Pręt 1Cu/Fe/MgB <sub>2</sub> 8 wygrzewany w temperaturze 850°C	0,30842(4)	0,35221(5)	0,42201(6)	—	—	0,54051(8)
Pręt 2Cu/Fe/MgB <sub>2</sub> 8 wygrzewany w temperaturze 850°C	0,30841(4)	0,35203(5)	0,42208(6)	—	—	—

Tabela 15 zawiera wyznaczone wartości parametrów sieciowych faz zidentyfikowanych w wygrzewanych prętach otrzymanych w wewnętrznej rurce z miedzi. Z danych zawartych w tabeli 15 wynika, że w prętach tych nastąpił wzrost wartości parametrów sieciowych  $a_0$  i  $c_0$  fazy  $MgB_2$  w porównaniu z materiałem wyjściowym. Jedynie w pręcie 2Stal/Cu/ $MgB_{28}$  stwierdzono mniejszą wartość parametru sieciowego  $c_0$ . Mniejsza wartość parametru sieciowego  $c_0$  fazy  $MgB_2$  pręta 2Stal/Cu/ $MgB_{28}$  może być spowodowana obecnością dużej ilości fazy  $MgB_4$  oraz obecnością faz  $MgCu_2$  i Cu (Tabela 11). Podobnie jak wcześniej stwierdzono, tutaj również podczas wygrzewania prętów następuje domieszkowanie miedzią fazy  $MgB_2$ .



**Tabela 15.** Wartości parametrów sieciowych faz zidentyfikowanych w wygrzewanych prętach MgB<sub>2</sub>

Faza	MgB <sub>2</sub>			MgB <sub>4</sub>			MgO			Mg			SiO <sub>2</sub>			MgCu <sub>2</sub>			Cu		
Grupa przestrzenna	P 6/mmm			P nma			F m $\bar{3}$ m			P 6 <sub>3</sub> /mmc			P 3 <sub>1</sub> 21			F d $\bar{3}$ m			F m $\bar{3}$ m		
	Parametr sieciowy [nm]																				
	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	
Dane katalogowe (ICDD)	0.30864	0.35215		0.5464	0.4426	0.7472	0.42200	0.32095	0.52104	0.49134	0.54052	0.7034	0.3615								
Materiał wyjściowy (proszek MgB <sub>2</sub> )	0.30848(4)	0.35203(5)	—	—	—	—	0.42271(6)	0.32143(4)	0.52062(7)	0.49083(8)	0.54046(9)	—	—								
Pręt 1Stal/Cu/MgB <sub>2</sub> 7 wygrzewany w temperaturze 750°C	0.30853(4)	0.35245(5)	—	—	—	—	0.42211(6)	—	—	—	—	0.7033(1)	—								
Pręt 2Stal/Cu/MgB <sub>2</sub> 7 wygrzewany w temperaturze 750°C	0.30865(4)	0.35291(5)	—	—	—	—	0.42219(6)	—	—	—	—	0.7041(1)	—								
Pręt 1Stal/Cu/MgB <sub>2</sub> 8 wygrzewany w temperaturze 850°C	0.30854(4)	0.35257(5)	0.54524(9)	0.43976(6)	0.7476(1)	0.42210(6)	—	—	—	—	—	0.7039(1)	0.36274(5)								
Pręt 2Stal/Cu/MgB <sub>2</sub> 8 wygrzewany w temperaturze 850°C	0.30885(4)	0.35198(5)	0.54531(8)	0.43982(6)	0.7486(1)	—	—	—	—	—	—	0.7046(1)	0.36276(5)								

## **9.6. Wnioski dotyczące badań rentgenowskich drutów i prętów $MgB_2$**

W wyniku przeprowadzonej analizy fazowej spiekanych drutów  $MgB_2$  otrzymanych tradycyjną techniką *PIT* oraz wygrzewanych prętów otrzymanych w procesie konsolidacji proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową stwierdzono, że jedynie rdzenie drutów i prętów otrzymanych w wewnętrznej rurce z Fe wolne są od dodatkowych faz, a zidentyfikowanymi fazami są jedynie te ujawnione w materiale wyjściowym. Jedynie w drucie  $dCu/Fe/MgB_{2,8}$ , wygrzewanym przy temperaturze  $750^\circ C$ , ujawniono obecność fazy  $\alpha$ -Fe. Podobne rezultaty uzyskali Kondo i in. [267], którzy obserwowali obecność fazy  $Fe_2B$  w rdzeniach taśm  $Fe/MgB_2$ . Przeprowadzona ilościowa analiza faz pokazała, że w procesie obróbki cieplnej drutów i prętów następuje niewielki spadek ilości fazy  $MgB_2$  oraz zanik fazy Mg (za wyjątkiem drutem  $dCu/Fe/MgB_{2,8}$ ) kosztem wzrostu ilości fazy MgO. Największy wzrost ilościowy fazy MgO stwierdzono w wygrzewanym pręcie otrzymanym po podwójnym umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa. Ilość fazy MgO zmieniła się z 3,6(3) % wag. dla materiału wyjściowego do 8,7(2) % wag. dla pręta  $2Cu/Fe/MgB_{2,8}$ . Zaobserwowane zjawisko wzrostu ilościowego fazy MgO wraz ze wzrostem temperatury spiekania bądź wygrzewania potwierdzili również autorzy prac [122, 251]. W swoim eksperymencie, Lezza i in. [251] pokazali, że ilość fazy MgO może ulec zmianie z 3,8(1) % wag. do 12,3(2) % wag. dla taśm  $Fe/MgB_2$  bez i po obróbce cieplnej w temperaturze  $920^\circ C$ .

W przypadku spiekanych drutów i wygrzewanych prętów otrzymanych w wewnętrznej rurce z Cu, przeprowadzona analiza fazowa, oprócz faz zidentyfikowanych w materiale wyjściowym ujawniła obecność dodatkowych faz:  $MgB_4$ ,  $MgCu_2$  oraz Cu. Obecność takich faz wcześniej potwierdziło wielu autorów [120, 226, 251, 256, 267]. Na uwagę zasługuje tutaj fakt, iż zaobserwowane fazy  $MgB_4$  oraz Cu pojawiały się w próbkach  $MgB_2$  dopiero po obróbce cieplnej przy temperaturze  $850^\circ C$ . Jedynie drut  $dStal/Cu/MgB_{2,7}$  pokazał obecność fazy  $MgB_4$  również po spiekaniu w temperaturze  $750^\circ C$ . Podobną zależność zaobserwowali autorzy pracy [251], którzy stwierdzili, że faza  $MgB_4$  w ilości 3,5(6) % wag. pojawia się dopiero przy temperaturze wygrzewania równej  $920^\circ C$ . Ilościowa analiza faz spiekanych drutów i wygrzewanych prętów otrzymanych w wewnętrznej rurce z Cu pokazała, iż wzrost temperatury spiekania i wygrzewania o  $100^\circ C$  tj.: z temperatury  $750^\circ C$  do temperatury  $850^\circ C$  prowadzi do gwałtownego wzrostu ilościowego faz  $MgB_4$ ,  $MgCu_2$  oraz Cu oraz do znacznego spadku ilościowego fazy  $MgB_2$ . Przypuszcza się, że obserwowany spadek ilościowy fazy  $MgB_2$  związany jest z pojawieniem się fazy  $MgB_4$  [251]. Natomiast obserwowany wzrost ilościowy faz  $MgCu_2$  oraz Cu jest zgodny z wcześniejszymi

obliczeniami szybkości dyfuzji Cu do rdzenia  $MgB_2$ . Na uwagę zasługuje również fakt, że w drutach i prętach w których ujawniono istnienie fazy  $MgCu_2$  nastąpił całkowity zanik fazy Mg.

Szczegółową analizę fazową wygrzewanych drutów Cu/ $MgB_2$  przeprowadzili Okura i in. [120]. Na podstawie ich pracy można wnioskować, że fazy  $MgCu_2$  oraz Cu pojawiają się wraz ze wzrostem temperatury i czasu wygrzewania. Okazuje się, że wygrzewanie drutów Cu/ $MgB_2$  przy temperaturze  $400^\circ C$  w czasie 2h pozwala otrzymać wolne od dodatkowych faz rdzenie  $MgB_2$ . Jednakże nawet 3 minutowe wygrzewanie tych drutów przy temperaturze  $800^\circ C$  prowadzi do pojawienia się fazy  $MgCu_2$ , a wydłużenie czasu wygrzewania do godziny powoduje pojawienie się nawet fazy Cu w rdzeniu  $MgB_2$ .

Stąd wniosek, że aby otrzymać nadprzewodzący  $MgB_2$  wolny od dodatkowych faz oraz bez ubytku fazy podstawowej  $MgB_2$  należy wykorzystać zmodyfikowaną technikę *PIT* z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową. Zastosowanie konsolidacji proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową pozwala otrzymać wolne od dodatkowych faz rdzenie  $MgB_2$ , niezależnie od materiału metalowej rurki. Jak pokazała przeprowadzona rentgenowska analiza fazowa we wszystkich rdzeniach prętów  $MgB_2$  zauważono nieznaczny wzrost ilościowy fazy  $MgB_2$  w odniesieniu do materiału wyjściowego. Wyznaczona ilość fazy  $MgB_2$  w tych prętach wynosiła ponad 95,8 % wag. Otrzymana ilość fazy  $MgB_2$  jest większa od tej otrzymanej dla taśm Fe/ $MgB_2$  [251]. W tym przypadku ilość fazy  $MgB_2$  w wewnętrznej części rdzenia wynosiła 88,8(5) % wag.

Przeprowadzona analiza rentgenowska potwierdziła wcześniejsze informacje [122], iż korzystniejsze jest otrzymywanie spiekanych drutów i wygrzewanych prętów w wewnętrznej rurce z Fe. Stosowanie wewnętrznej rurki z Cu prowadzi do reakcji  $MgB_2$  z materiałem rurki, a w konsekwencji do pojawienia się obcych faz typu  $MgCu_2$  i Cu, kosztem spadku ilości fazy podstawowej  $MgB_2$ . Wzrost ilościowy obcych faz w rdzeniach  $MgB_2$  związany jest ze wzrostem temperatury przy której prowadzona jest obróbka cieplna. Dlatego, na podstawie przeprowadzonej analizy wnioskuje się, że w procesie obróbki cieplnej korzystniejszym rozwiązaniem jest obniżenie temperatury z jednoczesnym wydłużeniem czasu spiekania i wygrzewania. Stosowanie temperatury wygrzewania i spiekania rzędu  $850^\circ C$  niekorzystne jest również w związku z obserwowanym rozpadem fazy  $MgB_2$  na fazę  $MgB_4$  [104]. Natomiast godnym uwagi jest fakt, iż w procesie otrzymywania prętów z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową, bez obróbki cieplnej, w szybki sposób można otrzymać rdzenie  $MgB_2$  wolne od obcych faz wykorzystując wewnętrzne rurki z żelaza jak i z miedzi.

Na podstawie otrzymanych wartości parametrów sieciowych prętów nadprzewodzącego MgB<sub>2</sub> można stwierdzić, że najmniejsze wartości parametrów sieciowych  $a_0$  i  $c_0$  MgB<sub>2</sub> otrzymano dla prętów 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> oraz 2Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> (Tabela 13), przy czym wykazano, że wartości tych parametrów sieciowych uległy wzrostowi wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania (Tabela 14). Analogiczną sytuację ujawniono w spiekanych drutach MgB<sub>2</sub>. Ujawniono, że wzrost temperatury spiekania drutów prowadzi do wzrostu wartości parametrów sieciowych  $a_0$  i  $c_0$  fazy MgB<sub>2</sub>. Jedynie w przypadku drutu dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>8 zaobserwowano spadek wartości parametru sieciowego  $a_0$ , z wartości równej 0,30851(4) nm dla druta dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 do wartości równej 0,30843(4) nm dla druta dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>8.

Odminną sytuację obserwujemy w wygrzewanych prętach otrzymanych z wykorzystaniem wewnętrznej rurki z miedzi. Po procesie wygrzewania przy temperaturze 750°C pręty 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 i 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 ujawniły spadek wartości parametru sieciowego  $a_0$  MgB<sub>2</sub> w odniesieniu do wartości tego parametru otrzymanego dla tych samych prętów bez wygrzewania. Dalsze wygrzewanie prętów przy temperaturze 850°C spowodowało ponowny wzrost wartości parametru sieciowego  $a_0$ .

Inną sytuację obserwujemy w przypadku parametru sieciowego  $c_0$  tych prętów. Najmniejszą wartość tego parametru ujawniły pręty 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> oraz 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>8. Jednak wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania następuje jednostajny wzrost wartości parametru sieciowego  $c_0$ . Jedynie dla pręta 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>8, w procesie obróbki cieplnej przy temperaturze 850°C doszło do spadku wartości parametru sieciowego  $c_0$  w odniesieniu do tego samego pręta wygrzewanego w temperaturze 750°C z wartości 0,35291(5) nm do wartości 0,35198(5) nm. Na tej podstawie można przyjąć, że w procesie otrzymywania prętów MgB<sub>2</sub> faza podstawowa, czyli MgB<sub>2</sub>, została zanieczyszczona.

## **9.7. Wyniki badań magnetycznych drutów i prętów $MgB_2$**

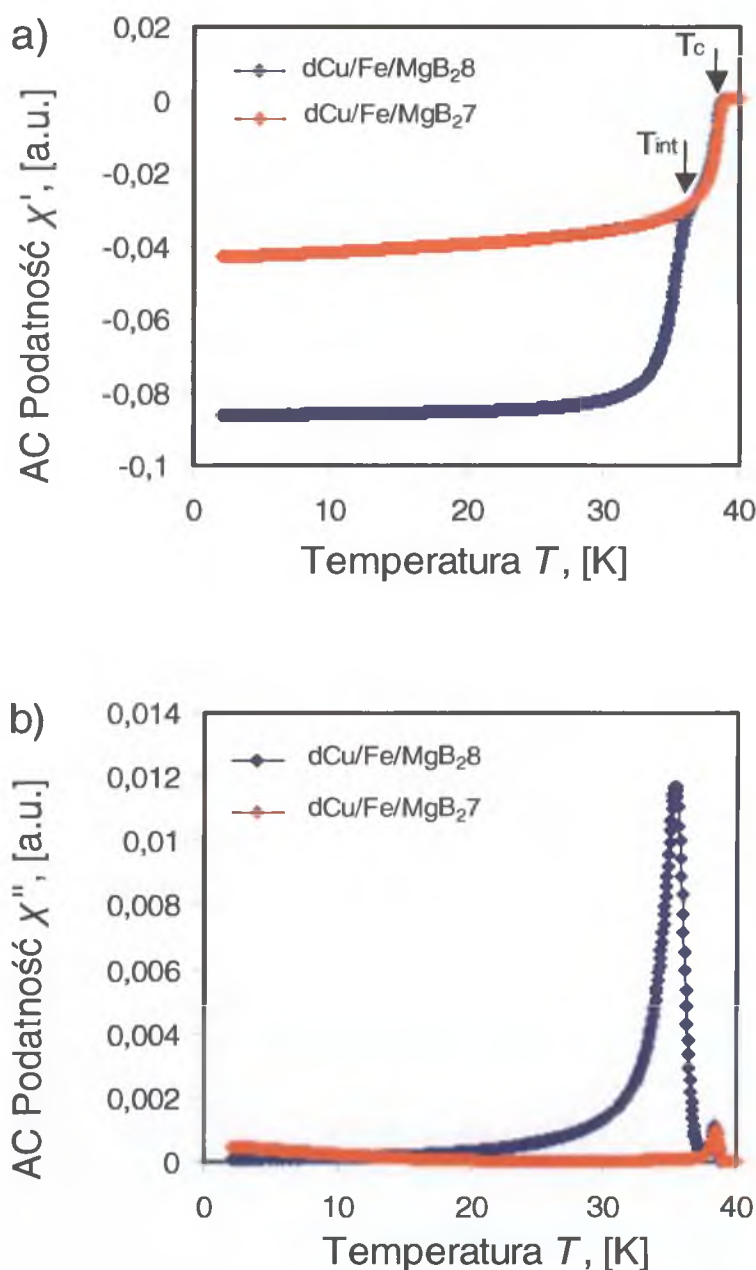
### **9.7.1. Analiza temperatur krytycznych $T_c$ otrzymanych drutów i prętów $MgB_2$**

Temperatura krytyczna  $T_c$  przejścia materiału w stan nadprzewodzący może zostać określona na podstawie stałoprądowego  $DC$  pomiaru oporu  $R$  (bądź na podstawie zmian oporności właściwej  $\rho$ ) w funkcji temperatury  $T$  [1] albo, poprzez pomiar techniką stałoprądową  $DC$  podatności magnetycznej  $\chi$  bądź, tak jak w naszym przypadku, poprzez pomiar techniką zmiennoprądową  $AC$  podatności magnetycznej  $\chi$  w funkcji temperatury  $T$  [118].

Idea stałoprądowej  $DC$  metody pomiaru oporu  $R$  (bądź  $\rho$ ) związana jest z określeniem temperatury  $T_c$  na podstawie pomiaru zmian wartości oporu  $R$  próbki w szerokim zakresie temperatur  $T$  tj.: od 300 K do temperatury jej przejścia w stan nadprzewodzący, a następnie na normalizacji otrzymanych danych. Wówczas przyjmuje się, że wartości temperatury  $T_c$  odpowiada  $0,5R_N$ , a szerokość przejścia do stanu nadprzewodzącego  $\Delta T_c = T_{0,9R_N} - T_{0,1R_N}$ .

W naszym przypadku, określenie temperatury krytycznej  $T_c$  polegało na pomiarze  $AC$  podatności  $\chi$  w polu magnetycznym  $H$  zgodnym oraz przeciwnie skierowanym do pola panującego wewnątrz próbki. Pomiar taki pozwala otrzymać dwie krzywe, jedną określaną jako część rzeczywistą podatności  $\chi'$ , drugą określaną jako część urojoną podatności  $\chi''$ . Na podstawie tak otrzymanych krzywych możliwe jest określenie wartości temperatury krytycznej  $T_c$  przejścia do stanu nadprzewodzącego na ziarnach, a także określenie wartości temperatury przejścia między ziarnami  $T_{int}$ . Należy jednak pamiętać, że wyznaczona wartość temperatury przejścia na ziarnach jest temperaturą krytyczną  $T_c$  przejścia do stanu nadprzewodzącego. Określenie wartości obu temperatur polega na znalezieniu w całym zakresie danych pomiarowych punktów przegięcia, tj. punktów w których następuje spadek wartości podatności  $\chi$ , w przypadku części rzeczywistej  $AC$  podatności  $\chi'$ , bądź skok wartości podatności  $\chi$ , w przypadku części urojonej  $AC$  podatności  $\chi''$ . Pierwszy punkt przegięcia na wykresie określa początek przejście materiału ze stanu normalnego do stanu nadprzewodzącego i zdefiniowany jest jako temperatura krytyczna  $T_c$ . Znalezienie drugiego takiego punktu przegięcia, informuje o tym, że w badanym materiale mamy do czynienia z dodatkowym efektem, efektem między ziarnami [118]. W ten sposób można określić temperaturę przejścia  $T_{int}$  na granicy ziaren.

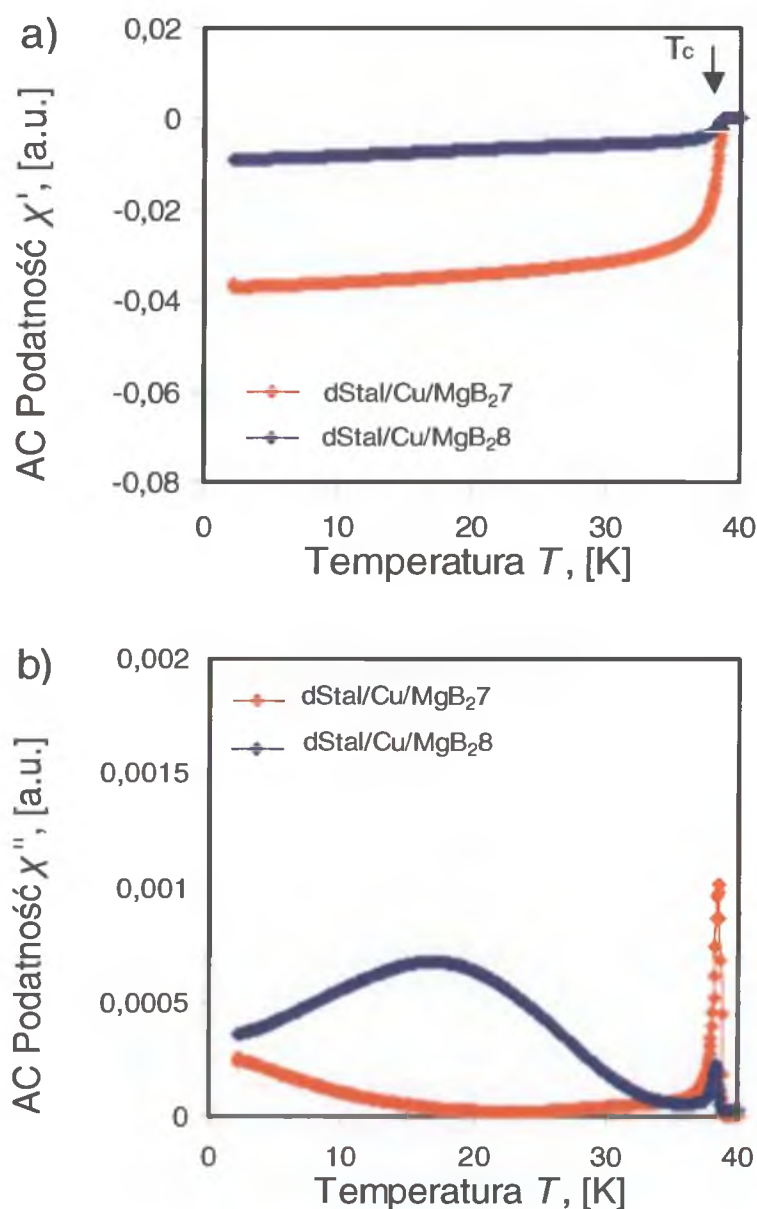
Na Rys. 74 przedstawiono krzywe AC podatności magnetycznej  $\chi$  w funkcji temperatury  $T$  otrzymane dla spiekanych drutów  $\text{dCu/Fe/MgB}_27$  oraz  $\text{dCu/Fe/MgB}_28$ . Rys. 74a i b pokazują krzywe zmiany AC podatności  $\chi$  odpowiednio dla części rzeczywistej podatności  $\chi'$  oraz dla części urojonej podatności  $\chi''$ .



Rys. 74. Wykresy zależności zmiennoprądowej AC podatności magnetycznej  $\chi$  od temperatury  $T$  dla drutu  $\text{dCu/Fe/MgB}_27$  oraz  $\text{dCu/Fe/MgB}_28$ ; gdzie: a) części rzeczywiste AC podatności  $\chi'$ , b) części urojone AC podatności  $\chi''$ .

Na podstawie otrzymanych krzywych  $\chi'(T)$  i  $\chi''(T)$  widać, że drut dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>7 spiekany w temperaturze 750°C przechodzi w stan nadprzewodzący w temperaturze  $T_c = 39,0$  K. W przypadku drutu dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 spiekanego w temperaturze 850°C przejście to następuje w temperaturze  $T_c = 38,8$  K. Ponadto, w drucie tym stwierdzono temperaturę przejścia na granicy ziaren  $T_{int}$  (Rys. 74b). Wartość temperatury  $T_{int}$  wynosi 37,3 K. Przypuszcza się, że za pojawienie się temperatury przejścia  $T_{int}$  odpowiada słabe łączenie proszku MgB<sub>2</sub> na granicy ziaren. Na uwagę zasługuje jednak fakt, że wartości temperatur krytycznych  $T_c$  przejścia w stan nadprzewodnictwa, dla obu drutów są zbliżone. Na tej podstawie można wnioskować, że do otrzymania drutów MgB<sub>2</sub> charakteryzujących się wysokimi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$  wystarczające jest zastosowanie spiekania w temperaturze rzędu 750°C. Ponadto można wnioskować, że słabe łączenia ziaren na ich granicy nie mają znaczącego wpływu na wartości otrzymywanych temperatur krytycznych  $T_c$  w tego typu próbkach.

Rys. 75 przedstawia temperaturowe zależności AC podatności magnetycznej  $\chi$  spiekanych drutów dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 i dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>8. Z krzywych  $\chi(T)$  widać, że temperatura krytyczna  $T_c$  dla drutu dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 i dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>8 wynosi odpowiednio 38,9 K oraz 38,7 K. Oba druty pokazują ostre przejście do stanu nadprzewodzącego przy zbliżonych wartościach temperatur krytycznych  $T_c$  (Rys. 75b). Wnioskować, stąd można, że nie jest konieczne stosowanie procedury spiekania przy temperaturze 850°C w celu otrzymania nadprzewodzących drutów MgB<sub>2</sub> charakteryzujących się wysokimi wartościami  $T_c$ . Okazuje się, że wysokie wartości temperatur krytycznych  $T_c$  można otrzymać już przy temperaturze spiekania rzędu 750°C.

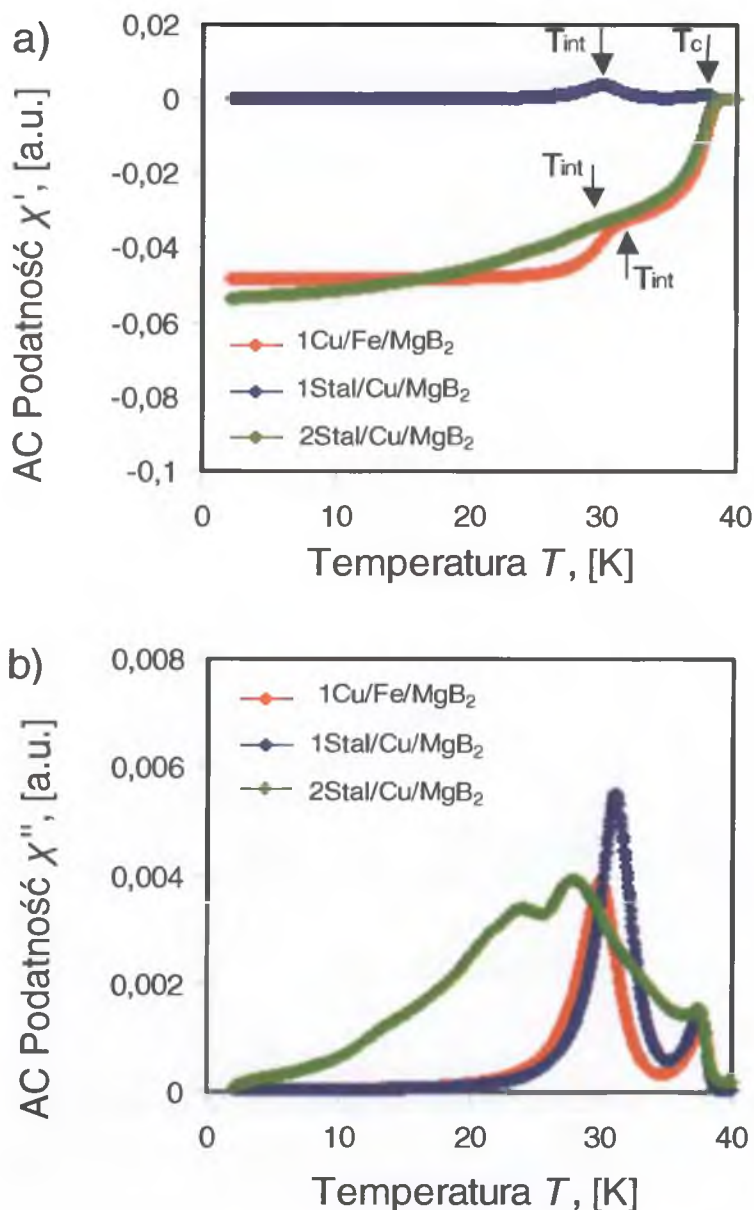


Rys. 75. Wykresy zależności zmiennoprądowej AC podatności magnetycznej  $\chi$  od temperatury  $T$  dla drutów dStal/Cu//MgB<sub>2</sub>7 oraz dStal/Cu//MgB<sub>2</sub>8; gdzie: a) części rzeczywiste AC podatności  $\chi'$ , b) części urojone AC podatności  $\chi''$ .

Na Rys. 76 przedstawiono dalsze krzywe AC zmian podatności magnetycznej  $\chi$  w funkcji temperatury  $T$  dla prętów 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>, 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> oraz 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> otrzymanych w procesie konsolidacji metodą wybuchową. Na podstawie otrzymanych krzywych można zauważyć, że wszystkie pręty charakteryzują się temperaturą przejścia  $T_c$  na ziarnach oraz temperaturą przejścia  $T_{int}$  między ziarnami (Rys. 76a, b). Jak oczekiwano, na podstawie obserwacji mikrostruktury rdzeni MgB<sub>2</sub> (Rys. 45a, 46a, b) oraz w oparciu o wyniki

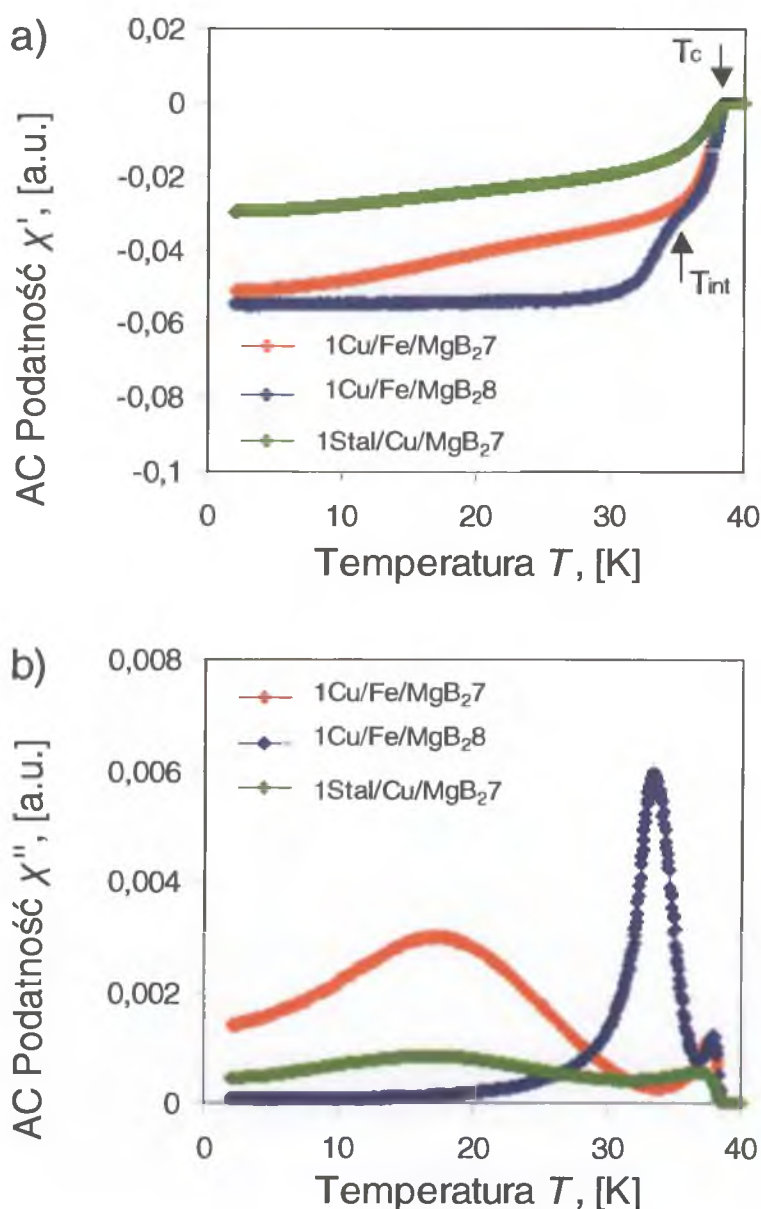


ilościowej analizy faz (Tabela 9) pręty  $1Cu/Fe/MgB_2$ ,  $1Stal/Cu/MgB_2$  oraz  $2Stal/Cu/MgB_2$  przechodzą w stan nadprzewodzący przy prawie jednakowych wartościach temperatur krytycznych  $T_c$  równych odpowiednio 38,9 i 38,8 K (Tabela 16). Takie charakterystyki związane są z brakiem obcych faz w rdzeniach  $MgB_2$  prętów otrzymanych w wewnętrznych rurkach z Fe jak i Cu. Na uwagę zasługuje fakt, iż pręt  $2Stal/Cu/MgB_2$ , w którym występowały liczne rysy i pęknięcia, również charakteryzuje się wysoką wartością temperatury  $T_c$ .



Rys. 76. Wykresy zależności zmiennoprądowej AC podatności magnetycznej  $\chi$  od temperatury  $T$  dla prętów  $1Cu/Fe/MgB_2$ ,  $1Stal/Cu/MgB_2$  oraz  $2Stal/Cu/MgB_2$ ; gdzie: a) części rzeczywiste AC podatności  $\chi'$ , b) części urojone AC podatności  $\chi''$ .

Na Rys. 77 przedstawiono krzywe AC temperaturowych zmian podatności magnetycznej  $\chi$  wygrzewanych prętów 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>7, 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 i 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7.



Rys. 77. Wykresy zależności AC podatności magnetycznej  $\chi$  od temperatury  $T$  dla prętów 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>7 i 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 oraz 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7; gdzie: a) części rzeczywiste AC podatności  $\chi'$ , b) części urojone AC podatności  $\chi''$ .

Na podstawie otrzymanych krzywych  $\chi'(T)$  i  $\chi''(T)$  stwierdzono, że wygrzewane pręty charakteryzują się zbliżonymi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$ . W przypadku prętów otrzymanych w wewnętrznej rurce z Fe wartość temperatury krytycznej  $T_c$  wynosi 38,7 K.

Natomiast pręt 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 otrzymany w wewnętrznej rurce z Cu przechodzi w stan nadprzewodzący w temperaturze  $T_c = 38,6$  K. Na podkreślenie zasługuje fakt, że pomimo obecności fazy MgCu<sub>2</sub> w rdzeniu tego pręta, pręt ten nie ujawnia znaczącego spadku wartości temperatury  $T_c$ . Wnioskować stąd można, że obecność dodatkowych faz w rdzeniach MgB<sub>2</sub> w znaczący sposób nie obniża wartości temperatury  $T_c$ . Ponadto, na podstawie otrzymanych wartości temperatur  $T_c$  można przypuszczać, że do otrzymania prętów MgB<sub>2</sub> charakteryzujących się wysokimi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$  wystarczające jest zastosowanie spiekania w temperaturze rzędu 750°C.

Przeprowadzone pomiary AC podatności magnetycznej  $\chi$  pokazały, iż w przypadku zastosowania tradycyjnej techniki PIT, otrzymane druty MgB<sub>2</sub> charakteryzują się wyłącznie temperaturami przejścia  $T_c$  na ziarnach równymi 38,7 – 39,0 K (Tabela 16). Jedynie drut dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 charakteryzuje się temperaturą przejścia na granicy ziaren równą  $T_{int} = 37,3$  K. W przypadku prętów otrzymanych zmodyfikowaną techniką PIT z konsolidacją proszku MgB<sub>2</sub> metodą wybuchową stwierdzono obecność temperatury przejścia  $T_c$  oraz temperatury przejścia  $T_{int}$ . Obecność temperatury  $T_{int}$  w tych prętach świadczy o słabym łączeniu ziaren na ich granicy [118]. Okazuje się, że pojawiające się efekty na granicy ziaren można wyeliminować poprzez wygrzewanie prętów. Pomiary AC podatności magnetycznej  $\chi$  pokazały, iż wygrzewanie prętów prowadzi do zmiany wartości bądź zaniku temperatury  $T_{int}$  (Tabela 16). Zmiana wartości tej temperatury lub jej zanik, w przypadku wygrzewanych prętów 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 i 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 może świadczyć o poprawie gęstości rdzeni, a tym samym o ulepszeniu połączeń na granicy ziaren [118, 119, 231].

Reasumując można powiedzieć, że zarówno druty jak i pręty charakteryzują się wysokimi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$ . Ponadto, na podstawie przeprowadzonej analizy fazowej, która ujawniła liczne dodatkowe fazy w rdzeniach spiekanych drutów i wygrzewanych prętów MgB<sub>2</sub> (Tabela 8, 11), wnioskuje się, że w naszym przypadku fazy te nie ujawniają wyraźnego wpływu na wartości otrzymanych temperatur krytycznych  $T_c$ .

### **9.7.2. Analiza krytycznych gęstości prądu otrzymanych drutów i prętów MgB<sub>2</sub>**

Pomiary namagnesowania  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  są jednym ze sposobów wyznaczenia wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  nadprzewodzącego MgB<sub>2</sub>. Ze względu na fakt, iż wartość krytycznej gęstości prądu  $J_c$  zależy od dwóch parametrów, tj.: od temperatury  $T$  i natężenia pola magnetycznego  $H$  pomiary namagnesowania  $M$  prowadzi się wybierając jeden z wymienionych parametrów jako stały. Zwykle pomiar namagnesowania  $M$  prowadzi się przy stałej temperaturze  $T = 4,2$  K.

Celem określenia krytycznych gęstości prądu  $J_c$  na podstawie krzywych namagnesowania  $M = f(H)$  w obecnej pracy posłużono się modelem zaproponowanym przez Beana [323 – 325]. W moim przypadku, do wyznaczenia krytycznych gęstości prądu  $J_c$  posłużyłam się zależnością:

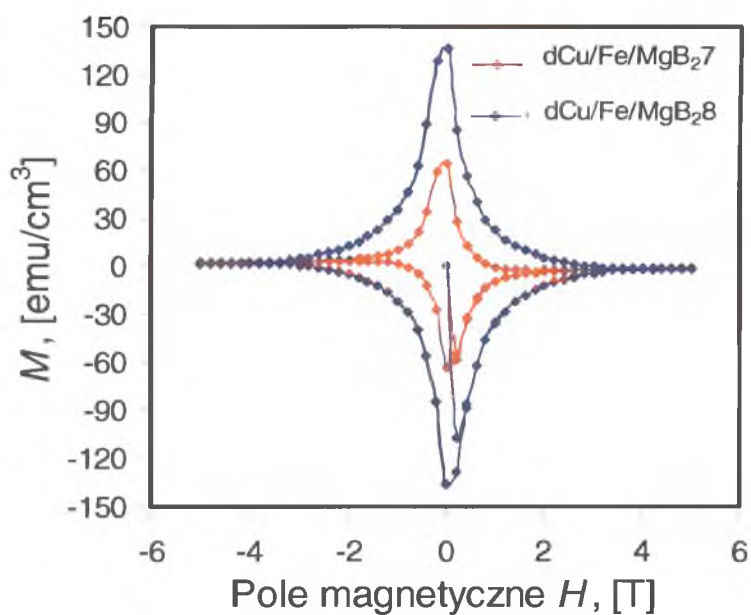
$$J_c = \frac{30 \times \Delta M}{d}, \quad (12)$$

gdzie:  $J_c$  – krytyczna gęstość prądu (A/cm<sup>2</sup>),  $\Delta M$  – różnica pomiędzy górnym i dolnym rozgałęzieniem krzywej namagnesowania  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  (emu/cm<sup>3</sup>),  $d$  – średnia wielkość ziaren dla materiału wyjściowego (cm).

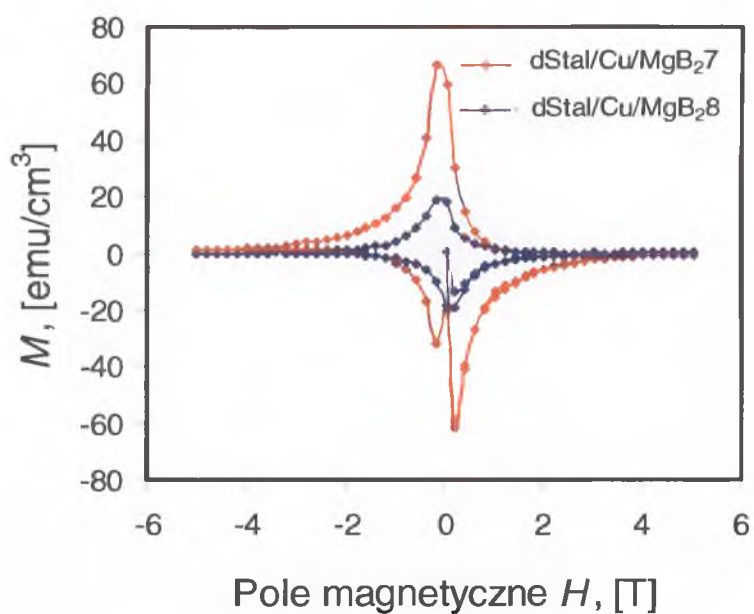
Krzywe zmiany namagnesowania  $M$  w funkcji natężenia pola magnetycznego  $H$  dla wybranych próbek przedstawiono na Rys. 78 – 81. Na podstawie otrzymanych histerez namagnesowania stwierdzono, że wartości opisujące histerezy są różne dla poszczególnych drutów i prętów. Analiza otrzymanych krzywych pokazuje, iż histereza namagnesowania  $M$  drutu dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 spiekanego w temperaturze 850°C jest większa w porównaniu z histerezą namagnesowania  $M$  drutu dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>7 spiekanego w temperaturze 750°C (Rys. 78). Przypuszcza się, że w procesie otrzymywania drutów wzrost temperatury ich spiekania o 100°C prowadzi do poprawy połączeń ziaren proszku MgB<sub>2</sub> na ich granicach, a tym samym pozwala otrzymać histerezę o wyższych wartościach namagnesowania  $M$ . Podobne rezultaty uzyskali autorzy pracy [104]. Pokazali oni, że lity MgB<sub>2</sub> spieczony przy temperaturze 1000°C charakteryzuje się ponad 15 razy większą histerezą namagnesowania  $M$  w porównaniu z litym MgB<sub>2</sub> spieczonym przy temperaturze 775°C.

Odmienne wyniki dała analiza spiekanych drutów MgB<sub>2</sub> otrzymanych w wewnętrznej rurce z Cu. W tym przypadku, dla drutu dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>8 spiekanego przy temperaturze 850°C uzyskano histerezę o niższych wartościach namagnesowania  $M$  w porównaniu z tym samym drutem spiekany przy temperaturze 750°C (Rys. 79). Wnioskować stąd można, iż

spadek wartości namagnesowania  $M$  związany jest z pojawieniem się faz typu  $\text{MgCu}_2$  oraz  $\text{MgB}_4$  w rdzeniu  $\text{MgB}_2$  tego drutu.



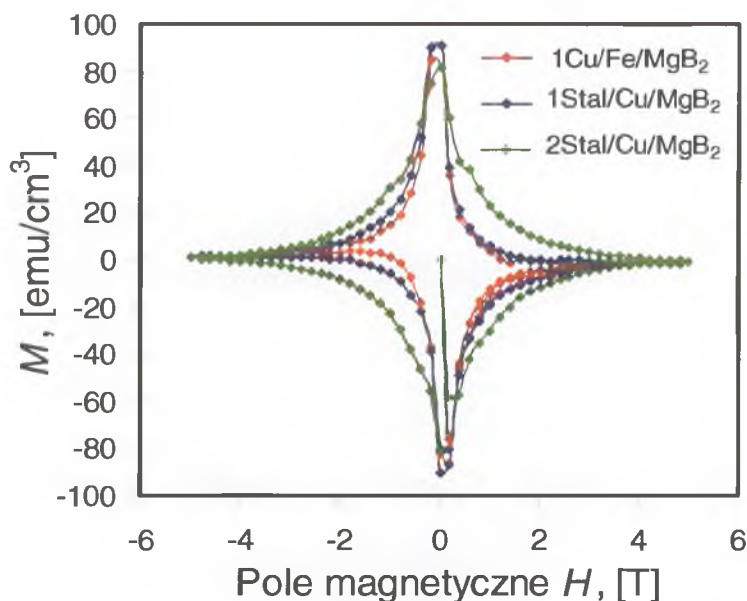
Rys. 78. Wykresy zależności namagnesowania  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  dla drutu  $\text{dCu/Fe/MgB}_{27}$  i drutu  $\text{dCu/Fe/MgB}_{28}$ .



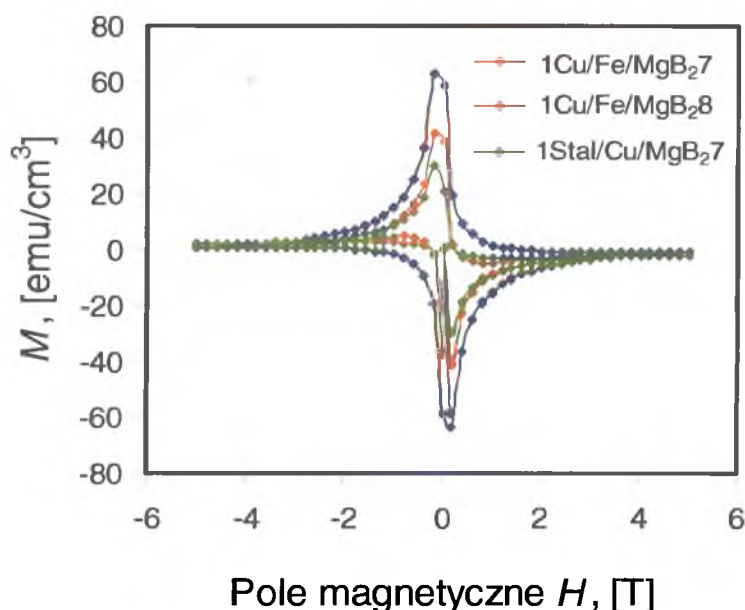
Rys. 79. Wykresy zależności namagnesowania  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  dla drutu  $\text{dStal/Cu/MgB}_{27}$  i drutu  $\text{dStal/Cu/MgB}_{28}$ .

Obserwacje krzywych namagnesowania  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  otrzymanych dla prętów  $\text{MgB}_2$  po konsolidacji metodą wybuchową pokazują prawie jednakowe szerokości krzywych namagnesowania  $M$  (Rys. 80). Na tej podstawie można wnioskować, że zarówno rdzenie prętów  $\text{MgB}_2$  otrzymanych po umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 8 i 15 GPa jak i po podwójnym umocnieniu przy ciśnieniu 15 GPa charakteryzują się dobrymi połączeniami ziaren na ich granicy.

W przypadku wygrzewanych prętów, podobnie jak w przypadku prętów bez wygrzewania, szerokości otrzymanych krzywych namagnesowania  $M$  są prawie jednakowe. Jedynie histereza otrzymana dla pręta  $1\text{Cu/Fe/MgB}_2$  wykazuje nieznacznie wyższe wartości namagnesowania  $M$ , co może wskazywać na poprawę połączenia ziaren na ich granicach (Rys. 81). Na uwagę zasługuje również fakt, że jedynie dla spiekane drutu  $d\text{Cu/Fe/MgB}_2$  maksymalna wartość namagnesowania  $M$  jest wyższa od maksymalnych wartości namagnesowania  $M$  otrzymanych dla prętów  $\text{MgB}_2$ .



Rys. 80. Wykresy zależności namagnesowania  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  dla pręta  $1\text{Cu/Fe/MgB}_2$ ,  $1\text{Stal/Cu/MgB}_2$  oraz  $2\text{Stal/Cu/MgB}_2$ .

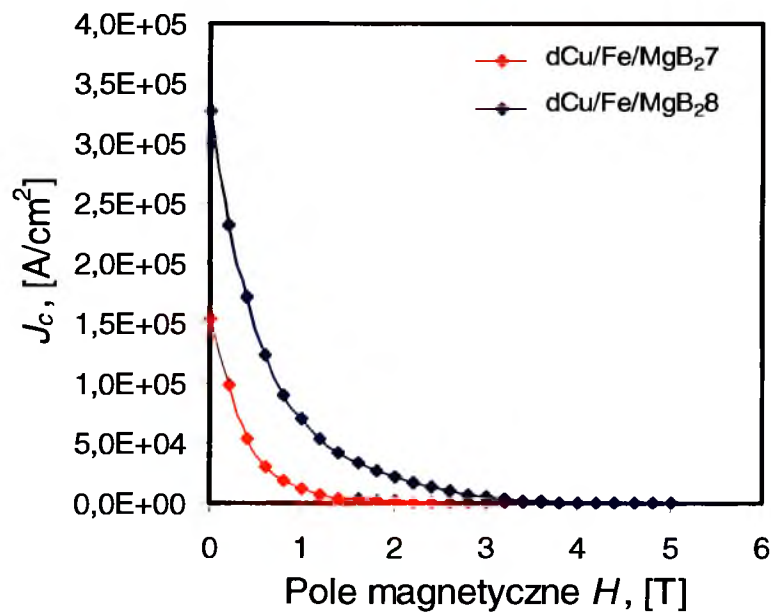


Rys. 81. Wykresy zależności namagnesowania  $M$  w funkcji pola magnetycznego  $H$  dla pręta 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>7, 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 oraz 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7.

Reasumując można powiedzieć, że dobre łączenia na granicach ziaren pojawiające się po obróbce cieplnej drutów i prętów w zasadniczy sposób wpływają na wielkość otrzymanych krzywych namagnesowania  $M$ . Należy jednak pamiętać, że pojawienie się obcych faz w rdzeniach MgB<sub>2</sub> po procesie ich spiekania bądź wygrzewania prowadzi do gwałtownego spadku wielkości krzywych namagnesowania  $M$ .

Na podstawie otrzymanych krzywych namagnesowania  $M = f(H)$  oraz korzystając z zależności (12) wyznaczono krytyczne gęstości prądu  $J_c$  dla wybranych drutów i prętów MgB<sub>2</sub>. Na Rys. 82 – 85 przedstawiono krzywe zmiany krytycznej gęstości prądu  $J_c$  w funkcji pola magnetycznego  $H$ . Na podstawie otrzymanych krzywych  $J_c(H)$  stwierdzono, że wartość krytycznej gęstości prądu  $J_c$  dla drutu dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 spiekanego w temperaturze 850°C wynosi  $J_c = 3,26 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  (4,1 K, 0 T) i jest wyższa od wartości  $J_c$  dla tego samego drutu wygrzewanego w temperaturze 750°C (Rys. 82). Okazuje się, że podwyższenie temperatury spiekania drutów o 100°C pozwala na ponad dwukrotne zwiększenie wartości krytycznej gęstości prądu  $J_c$ . Stąd można wnioskować, aby otrzymać druty MgB<sub>2</sub> charakteryzujące się wysokimi wartościami  $J_c$ , szczególną uwagę należy zwrócić na odpowiedni dobór temperatury ich spiekania. Na uwagę zasługuje również fakt, iż ze wzrostem natężenia pola magnetycznego  $H$  do wartości równej 5,0 T, wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  dla obu drutów spadały do zera [258].

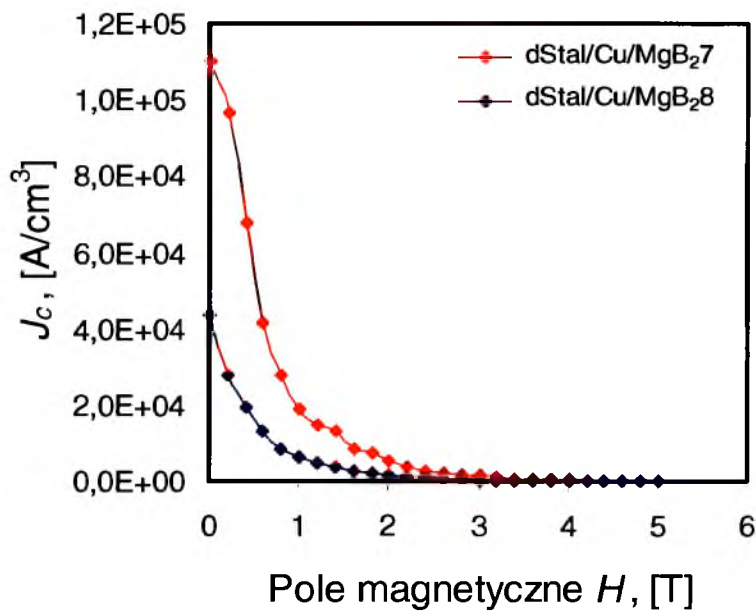




Rys. 82. Wykresy zależności krytycznej gęstości prądu  $J_c$  w funkcji natężenia pola magnetycznego  $H$  dla drutu  $dCu/Fe/MgB_27$  i drutu  $dCu/Fe/MgB_28$ .

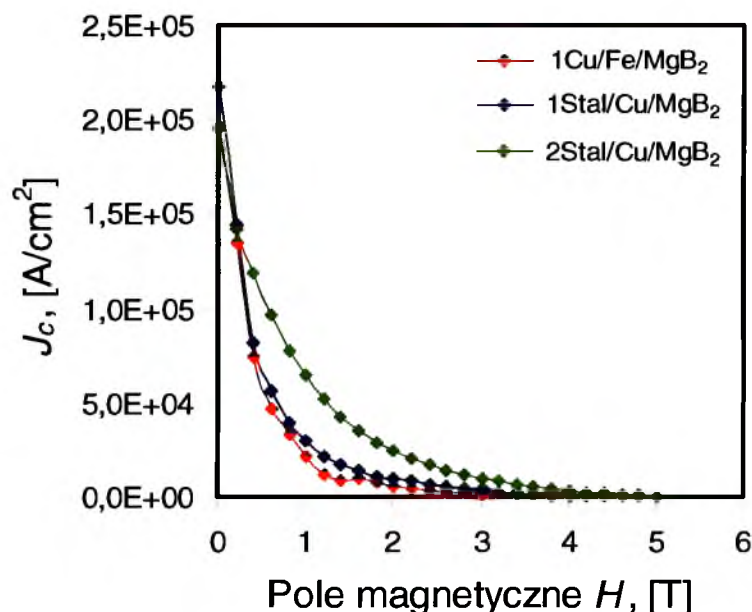
Wyznaczone wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  spiekanych drutów otrzymanych w wewnętrznej rurce z Cu pokazały, iż druty  $dStal/Cu/MgB_27$  i  $dStal/Cu/MgB_28$  charakteryzują się krytycznymi gęstościami prądu  $J_c$  równymi odpowiednio  $9,64 \times 10^5$  oraz  $4,36 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  (4,1K, 0T) (Rys. 83). Jak można było oczekiwać, na podstawie ilościowej analizy faz (Tabela 8), obserwowany spadek wartości  $J_c$  w drucie  $dStal/Cu/MgB_28$  związany jest ze wzrostem ilości obcych faz tj.:  $MgB_4$ ,  $MgCu_2$  i Cu w rdzeniu tego druta, w porównaniu do rdzenia druta  $dStal/Cu/MgB_27$ . Dla obu drutów stwierdzono jednostajny spadek wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  wraz ze wzrostem wartości natężenia pola magnetycznego  $H$ .





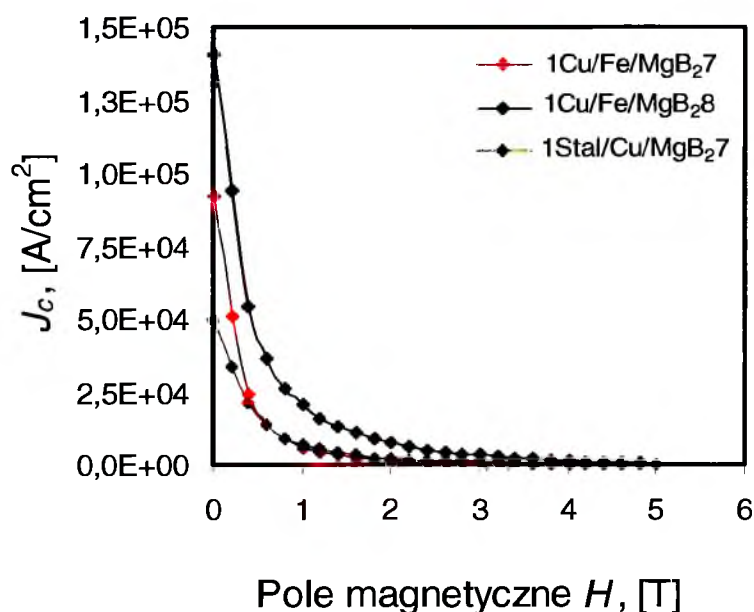
Rys. 83. Wykresy zależności krytycznej gęstości prądu  $J_c$  w funkcji natężenia pola magnetycznego  $H$  dla drutu dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 oraz dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>8.

Analiza przebiegu krzywych krytycznych gęstości prądu  $J_c$  skonsolidowanych prętów 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>, 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> i 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> wskazuje na bardzo zbliżony ich charakter (Rys. 84). Jak pokazała analiza metalograficzna tych prętów można przypuszczać, że ma to związek z faktem, że wszystkie pręty posiadały jednolicie skonsolidowany rdzeń MgB<sub>2</sub> oraz dobre łączenia ziaren na ich granicy (Rys. 45a, 46a, b). Ponadto, analiza składu fazowego nie pokazała obecności żadnych obcych faz w rdzeniach tych prętów (Rys. 62, 64, 65), a przeprowadzona ilościowa analiza faz ujawniła istnienie dużej ilości fazy podstawowej MgB<sub>2</sub> (Tabela 9). Najwyższą wartość krytycznej gęstości prądu  $J_c = 2,17 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  (4,1K, 0T) ujawniono w pręcie 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>. Pozostałe dwa pręty charakteryzowały się prawie taką samą wartością  $J_c \sim 1,96 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  (4,1K, 0T).



Rys. 84. Wykresy zależności krytycznej gęstości prądu  $J_c$  w funkcji natężenia pola magnetycznego  $H$  dla pręta 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>, 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> oraz 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>.

Wyznaczone wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  wygrzewanych prętów pokazały, iż pręt 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 wygrzewany w temperaturze 850°C charakteryzuje się najwyższą wartością krytycznej gęstości prądu  $J_c$  równą  $1,4 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (4,1K, 0T). W przypadku prętów 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub>7 i 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 wygrzewanych w temperaturze 750°C otrzymano niższe wartości  $J_c$ . Wnioskować stąd można, że w procesie otrzymywania wygrzewanych prętów wzrost temperatury ich wygrzewania o 100°C prowadzi do wzrostu wartości  $J_c$ . Jak można zauważyć, najniższą wartość krytycznej gęstości prądu  $J_c = 4,91 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> (4,1K, 0T) wyznaczono dla pręta 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 otrzymanego z wykorzystaniem wewnętrznej rurki z Cu. Na podstawie analizy składu fazowego, można wnioskować, że niska wartość  $J_c$  związana jest z pojawieniem się obcej fazy MgCu<sub>2</sub> w rdzeniu tego pręta (Rys. 70). Na uwagę zasługuje również fakt, iż podobnie jak dla pozostałych taśm i drutów MgB<sub>2</sub> (Rys. 82 – 84), wartość krytycznej gęstości prądu  $J_c$  wszystkich wygrzewanych prętów jednostajnie maleje wraz ze wzrostem natężenia pola magnetycznego  $H$  osiągając wartość zero dla pola  $H = 5,0$  T [258] (Rys. 85).



Rys. 85. Wykresy zależności krytycznej gęstości prądu  $J_c$  w funkcji natężenia pola magnetycznego  $H$  dla pręta 1Cu/Fe/MgB<sub>27</sub>, 1Cu/Fe/MgB<sub>28</sub> oraz 1Stal/Cu/MgB<sub>27</sub>.

Przeprowadzona analiza wykazała, iż wartość krytycznej gęstości prądu  $J_c$  wyznaczona dla drutów otrzymanych tradycyjną techniką PIT oraz prętów otrzymanych zmodyfikowaną techniką PIT z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową w dużym stopniu zależy od jakości rdzeni  $MgB_2$ . Okazuje się, że jedynie wolne od dodatkowych faz, dobrze zagęszczone rdzenie  $MgB_2$  mogą charakteryzować się wysokimi wartościami  $J_c$  [227, 262].

Badania krytycznych gęstości prądu  $J_c$  przeprowadzone dla spiekanych drutów otrzymanych w wewnętrznej rurce z Fe wykazały, że wzrost temperatury z 750°C do temperatury 850°C prowadzi do wzrostu wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$ . W przypadku drutu dCu/Fe/MgB<sub>27</sub> wzrost temperatury spiekania o 100°C sprawił, że w drucie dCu/Fe/MgB<sub>28</sub> otrzymano ponad dwa razy wyższe wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c = 3,26 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  (4,1K, 0T). Podobną zależność obserwowano w przypadku wygrzewanych prętów otrzymanych w wewnętrznej rurce z Fe. Na tej podstawie wnioskuje się, że obróbka cieplna w temperaturze 850°C pozwala otrzymać mocne łączenia na granicy ziaren, a tym samym lepiej zagęszczone rdzenie  $MgB_2$ .

W przypadku analizy krytycznych gęstości prądu  $J_c$  spiekanych drutów dStal/Cu/MgB<sub>27</sub> i dStal/Cu/MgB<sub>28</sub> otrzymanych w wewnętrznej rurce z Cu ujawniono, że wzrost temperatury spiekania, w tym przypadku, prowadzi do spadku wartości  $J_c$ . Na tej podstawie stwierdzono, że ujawnione w tych drutach dodatkowe fazy tj.:  $MgB_4$ ,  $MgCu_2$  oraz

Cu prowadzą do obniżenia wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$ . Niższe wartości  $J_c$  ujawniono również w przypadku wygrzewanego pręta 1Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>7.

Odmienne wyniki dały badania przeprowadzone dla prętów otrzymanych w procesie konsolidacji proszku MgB<sub>2</sub> metodą wybuchową. W tym przypadku stwierdzono, że zarówno pręty otrzymane w wewnętrznej rurce z żelaza jak i pręty otrzymane w wewnętrznej rurce z miedzi charakteryzują się wysokimi wartościami krytycznej gęstości prądu  $J_c$ . W tym przypadku należy zaznaczyć, że wartości  $J_c$  otrzymane dla wszystkich prętów są zbliżone i równe  $\sim 2,0 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  (4,1K, 0T). Otrzymane rezultaty potwierdziły wcześniejsze doniesienia, iż w procesie konsolidacji proszku MgB<sub>2</sub> metodą wybuchową otrzymuje się dobrze skonsolidowane oraz wolne od dodatkowych faz rdzenie MgB<sub>2</sub>. Na szczególną uwagę zasługuje jednak fakt, iż proces wygrzewania prętów nie pozwolił otrzymać wyższych wartości  $J_c$ . Dlatego reasumując można powiedzieć, że jedynie stosując technikę PIT z konsolidacją proszku MgB<sub>2</sub> metodą wybuchową można w szybki sposób (bez dodatkowych etapów obróbki mechanicznej i cieplnej) otrzymać MgB<sub>2</sub> charakteryzujący się wysokimi wartościami  $J_c$ . Otrzymane wartości krytycznych gęstości prądu  $J_c$  przedstawiono w Tabeli 16.

**Tabela 16.** Zestawienie wartości temperatur  $T_c$  oraz  $T_{int}$  oraz krytycznych gęstości prądu  $J_c$  wyznaczonych dla otrzymanych drutów i prętów MgB<sub>2</sub>

Nazwa próbki	$T_c$ [K]	$T_{int}$ [K]	$J_c$ [A/cm <sup>2</sup> ] (4.1 K, 0 T)	$J_c$ [A/cm <sup>2</sup> ] (4.1 K, 1.0 T)
dCu/Fe/MgB <sub>2</sub> 7	39	–	$1,54 \times 10^5$	$1,12 \times 10^4$
dCu/Fe/MgB <sub>2</sub> 8	38,8	37,3	$3,26 \times 10^5$	$6,92 \times 10^4$
dStal/Cu/MgB <sub>2</sub> 7	38,9	–	$1,10 \times 10^5$	$1,89 \times 10^4$
dStal/Cu/MgB <sub>2</sub> 8	38,7	–	$4,36 \times 10^4$	$6,08 \times 10^3$
1Cu/Fe/MgB <sub>2</sub>	38,9	34,4	$1,96 \times 10^5$	$2,13 \times 10^4$
1Stal/Cu/MgB <sub>2</sub>	38,8	35	$2,17 \times 10^5$	$2,95 \times 10^4$
2Stal/Cu/MgB <sub>2</sub>	38,8	trudna do określenia	$1,95 \times 10^5$	$6,48 \times 10^4$
1Cu/Fe/MgB <sub>2</sub> 7	38,7	–	$9,16 \times 10^4$	$6,92 \times 10^3$
1Cu/Fe/MgB <sub>2</sub> 8	38,7	36,7	$1,4 \times 10^5$	$2,06 \times 10^4$
1Stal/Cu/MgB <sub>2</sub> 7	38,6	–	$4,91 \times 10^4$	$6,92 \times 10^3$

## **9.8. Wyniki pomiaru termosiły drutów i prętów $MgB_2$**

Krzywe zmiany termosiły  $S$  w funkcji temperatury  $T$  niosą ważne informacje na temat badanych próbek. Okazuje się, że istnieje ścisły związek pomiędzy typem przewodnictwa, a charakterem zależności  $S(T)$ . Mając to na uwadze można oczekiwać, że w pewnych obszarach temperaturowych krzywa termosiły  $S$  ujawni charakterystyczny przebieg związany z typem przewodnictwa. Jak pokazano w pracy [169]  $MgB_2$  wykazuje dziurowy typ przewodnictwa. Wiąże się to z faktem przejścia części elektronów z pasma  $\sigma$  do pasma  $\pi$ . Dziurowy typ przewodnictwa  $MgB_2$  można zmienić na typ przewodnictwa mieszanego, w procesie jego domieszkowania podstawieniowego zarówno w pozycje Mg jak i B. Przeprowadzone eksperymenty pokazały [164, 166, 167, 297, 326, 327], że rodzaj domieszkowania  $MgB_2$  ma istotny wpływ zarówno na wartość jak i znak termosiły  $S$ .

Na Rys. 86 – 89 przedstawiono otrzymane krzywe zmiany termosiły  $S$  w funkcji temperatury  $T$  materiału wyjściowego w postaci proszku  $MgB_2$  oraz spiekanego drutu  $dCu/Fe/MgB_2$  i skonsolidowanych prętów  $1Cu/Fe/MgB_2$  i  $2Stal/Cu/MgB_2$ . Na podstawie otrzymanych krzywych  $S(T)$  (Rys. 86a – 89a) oraz danych literaturowych [167] stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury  $T$  przebieg krzywych termosiły  $S$  ulega zmianie. Stwierdzono, że w przebiegu krzywych termosiły  $S(T)$  można wyróżnić trzy charakterystyczne obszary. Obszar pierwszy to obszar wokół temperatury przejścia  $T_c$  w stan nadprzewodzący. Drugi obszar to obszar liniowej zależności  $S(T)$ . Natomiast obszar trzeci to obszar parabolicznego przebiegu termosiły  $S$ , aż do jej nasycenia w temperaturze  $\sim 300$  K.

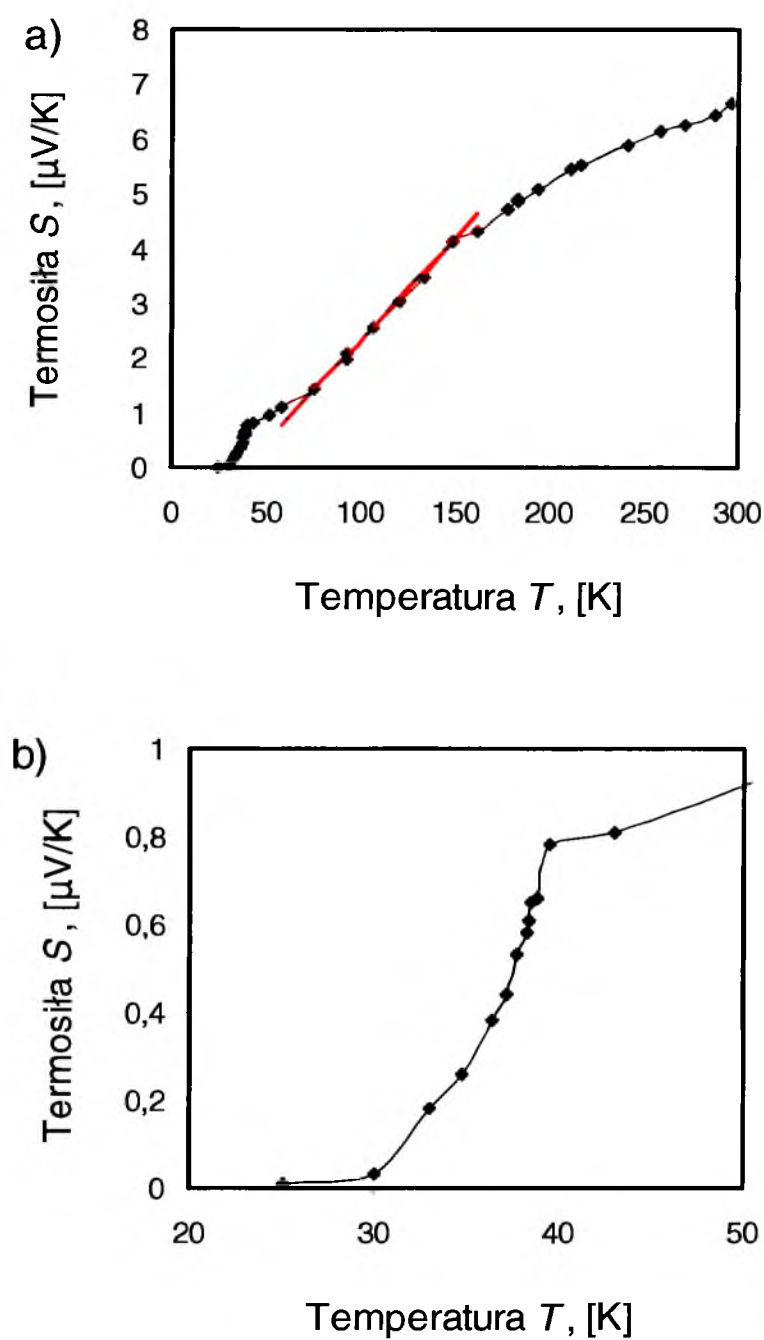
W związku z dziurowym typem przewodnictwa w  $MgB_2$ , wszystkie zbadane próbki wykazywały dodatni znak termosiły  $S$  (Rys. 86 – 89). Analiza otrzymanych krzywych pokazała, że w temperaturze krytycznej  $T_c$  przejścia w stan nadprzewodzący (Rys. 86b – 89b) następuje skok wartości termosiły  $S$ , po którym zaczyna się liniowy wzrost jej wartości, aż do temperatury  $T_0 \sim 150$  K [167, 326]. Otrzymane wartości termosiły  $S$  w temperaturze  $T_c$  mieszczą się w przedziale od  $0,22 - 0,78 \mu V/K$ , przy czym najmniejszą wartość termosiły  $S$  otrzymano dla pręta  $2Stal/Cu/MgB_2$ . Wyższe wartości termosiły  $S \sim 1,4 \mu V/K$  w  $T_c$  uzyskali Ahn i in. [167], którzy prowadzili badania nad otrzymywaniem litego  $MgB_2$  za pomocą metody ciśnieniowego spiekania przy temperaturze  $850^\circ C$ . Liniowy przebieg termosiły  $S$  dopasowano równaniem prostej (czerwona linia), a następnie na tej podstawie wyznaczono wartość jej nachylenia  $\frac{dS}{dT}$ . Stwierdzono, że otrzymane wartości  $\frac{dS}{dT}$  mieszczą się w przedziale  $3,05 - 3,74 \times 10^{-2} \mu V / K^2$ .

Porównując otrzymane wartości  $\frac{dS}{dT}$  z danymi literaturowymi można stwierdzić, że jedynie Kim i in. [103] uzyskali niższą jej wartość równą  $1,35 \times 10^{-2} \mu V / K^2$ . Uzyskana wartość potwierdza fakt, że im mniejsza wartość nachylenia  $\frac{dS}{dT}$  tym wyższa wartość temperatury krytycznej  $T_c$  dla MgB<sub>2</sub>. W tym przypadku otrzymana wartość  $T_c$  wynosiła 40,4 K [M].

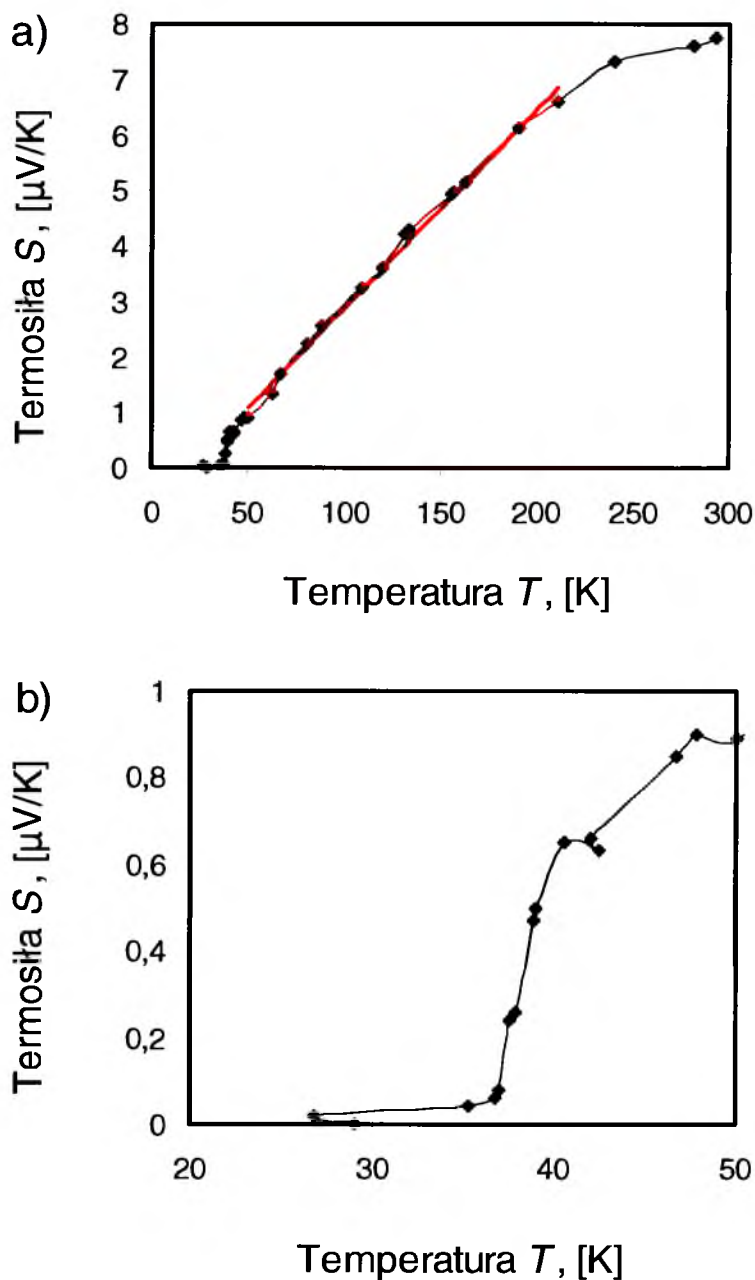
Powyżej liniowego przebiegu termosiły  $S$  następuje jej zakrzywienie, po którym stwierdzono jedynie słaby wzrost jej wartości, aż do momentu nasycenia w wyższych temperaturach ( $\sim 300$  K). Najwyższą wartość termosiły  $S^{295K}$  w temperaturze 295 K równą  $7,74 \mu V/K$  otrzymano dla drutu dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>7. W przypadku materiału wyjściowego i prętów 1Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> i 2Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> otrzymano niższe wartości  $S^{295K}$  równe odpowiednio: 6,65, 6,88 oraz 5,39  $\mu V/K$ . Podobne rezultaty uzyskali autorzy prac [326, 168, 328, 327], którzy prowadzili badania nad otrzymywaniem MgB<sub>2</sub> w postaci polikrystalicznej.

Odmienne wartości termosiły  $S$  otrzymano dla monokryształów [297, 298, 329]. Wyznaczone przez nich wartości termosiły  $S_{ab}$  w kierunku równoległym do płaszczyzny określonej przez wektory jednostkowe sieci krystalicznej  $a$  i  $b$  zawierają się w przedziale 11,3 – 12,3  $\mu V/K$ . Natomiast wartości termosiły  $S_c$  w kierunku prostopadłym do płaszczyzny wyznaczonej przez wektory  $a$  i  $b$  zawierają się w przedziale 3,7 – 4,3  $\mu V/K$  [297, 298, 329]. Okazuje się, że wartości termosiły  $S$  otrzymane przez innych autorów [326, 327] dla MgB<sub>2</sub> w postaci litych próbek polikrystalicznych oraz wartości termosiły  $S$  otrzymane w obecnej pracy dla drutów i prętów MgB<sub>2</sub>, mieszczą się pomiędzy wartościami termosiły  $S_{ab}$  i  $S_c$  otrzymanymi dla monokryształów. Liniowy charakter termosiły  $S$  w niskich temperaturach oraz odchylenie krzywych termosiły  $S$  od liniowego przebiegu są zgodne z wcześniejszymi danymi literaturowymi [328, 330]. Odmienne wyniki dały badania przeprowadzone przez Yakincia [166], Aksana [327] i Liu i in. [328]. Autorzy ci wykazali, że liniowy charakter  $S(T)$  pojawia się również w przedziale temperaturowym od 180 – 320 K. Jednak w tym przypadku wartość nachylenia prostej  $\frac{dS}{dT}$  wynosiła  $\sim 8,3 \times 10^{-3} \mu V / K^2$  [327, 328].

Ciekawy charakter przebiegu  $S(T)$  zaobserwowali Schneider i in [339]. Analiza tych krzywych pokazuje, że powyżej temperatury 400 K znak termosiły  $S$  w funkcji temperatury  $T$  zmienia się z dodatniego na ujemny. Oznacza to, że w zakresie temperaturowym 400 – 800 K MgB<sub>2</sub> przestaje być nadprzewodnikiem dziurowym. Maksymalną wartość termosiły  $S = 7 \mu V/K$  autorzy ci otrzymali dla temperatury 400 K.

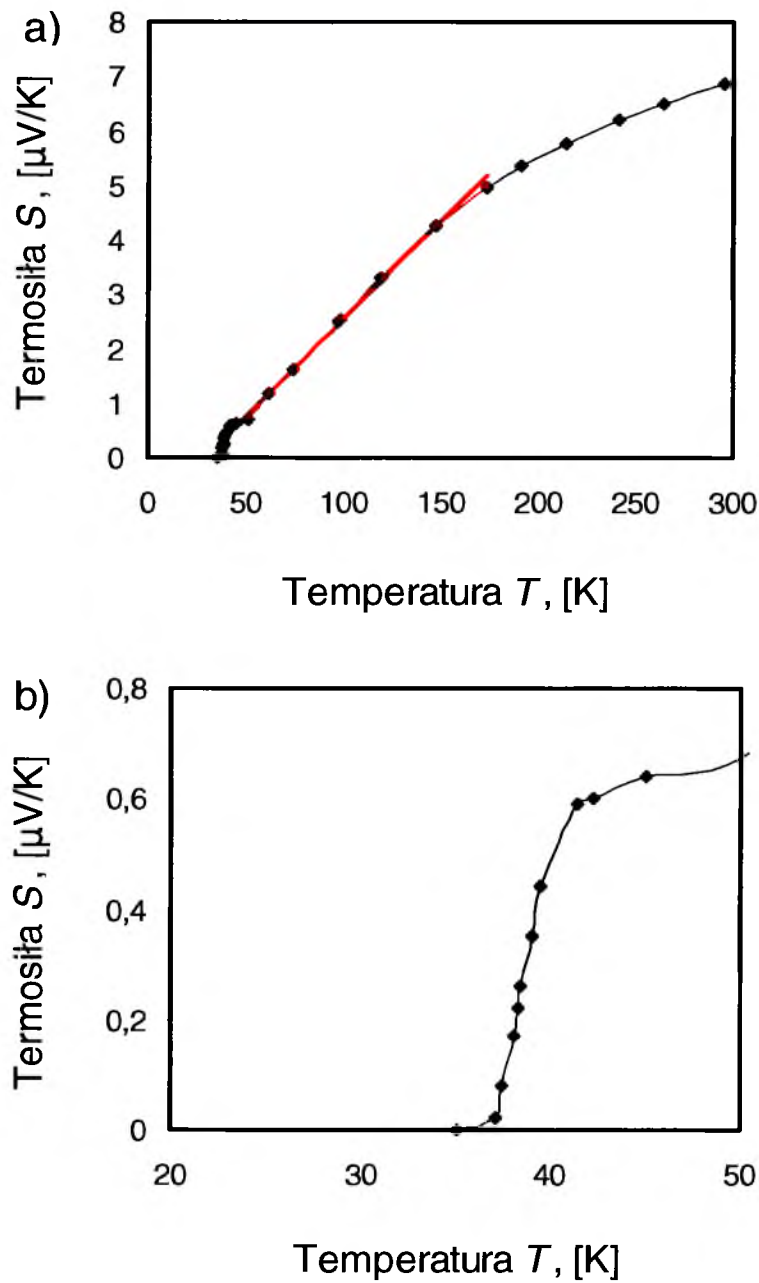


Rys. 86. Temperaturowe krzywe zmiany wartości termosiły  $S$  materiału wyjściowego w postaci proszku  $MgB_2$ ; gdzie: a) krzywa termosiły  $S$  wraz z liniowym dopasowaniem w obszarze jej liniowego przebiegu, b) gwałtowny spadek wartości termosiły  $S$  do zera przy  $T < T_c$ .

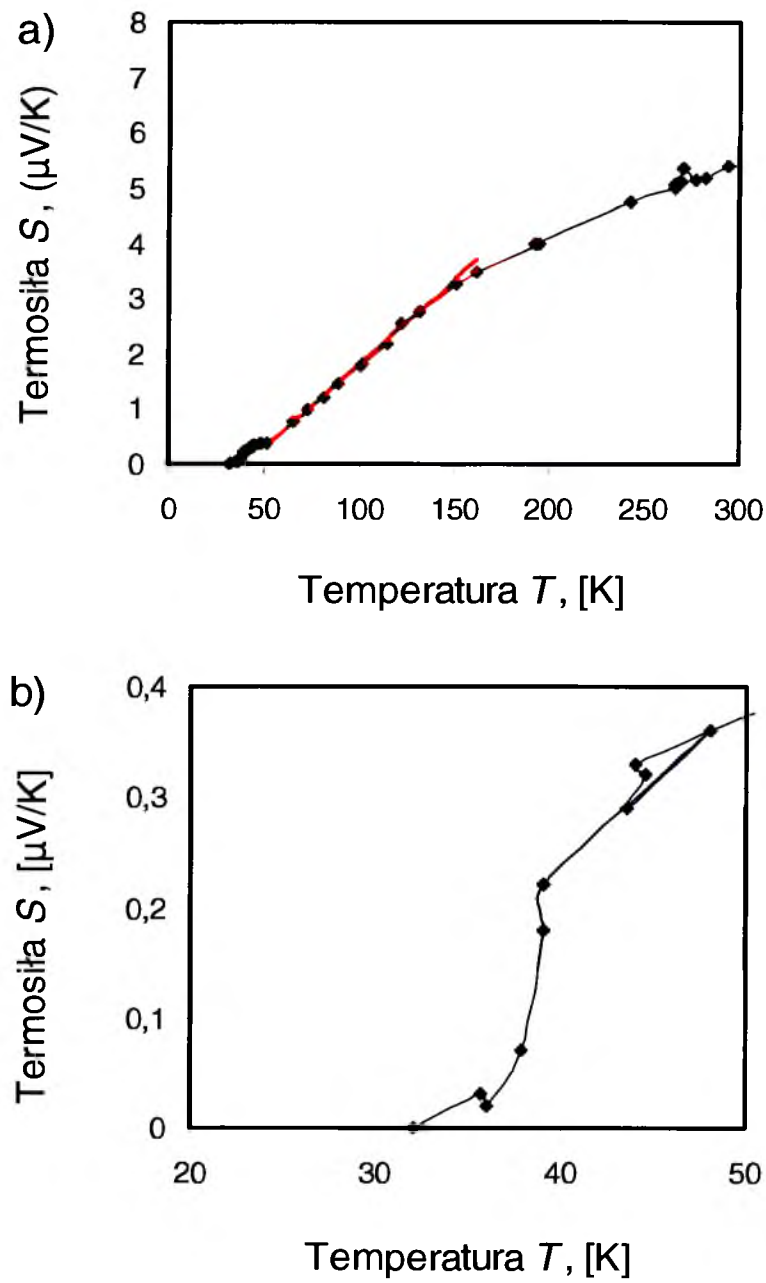


Rys. 87. Temperaturowe krzywe zmiany wartości termosiły  $S$  dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>; gdzie: a) krzywa termosiły  $S$  wraz z liniowym dopasowaniem w obszarze jej liniowego przebiegu, b) gwałtowny spadek wartości termosiły  $S$  do zera przy  $T < T_c$ .





Rys. 88. Temperaturowe krzywe zmiany wartości termosiły  $S$   $1Cu/Fe/MgB_2$ ; gdzie: a) krzywa termosiły  $S$  wraz z liniowym dopasowaniem w obszarze jej liniowego przebiegu, b) gwałtowny spadek wartości termosiły  $S$  do zera przy  $T < T_c$ .



Rys. 89. Temperaturowe krzywe zmiany wartości termosiły  $S$  2Stal/Cu/ $MgB_2$ ; gdzie: a) krzywa termosiły  $S$  wraz z liniowym dopasowaniem w obszarze jej liniowego przebiegu, b) gwałtowny spadek wartości termosiły  $S$  do zera przy  $T < T_c$ .

## 10. Podsumowanie

Przeprowadzone badania dotyczyły technologii otrzymywania nadprzewodzących drutów  $MgB_2$  tradycyjną techniką *PIT* oraz technologii otrzymywania nadprzewodzących prętów  $MgB_2$  zmodyfikowaną techniką *PIT* z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową.

Stosując technikę *PIT* z wykorzystaniem procesu *ex-situ* otrzymano nadprzewodzące druty  $MgB_2$ . Produkcja drutów  $MgB_2$  techniką *PIT* jest procesem wieloetapowym, a jakość otrzymanych drutów zależy od całego procesu technologicznego. Otrzymanie drutów o jednolicie zagęszczonych rdzeniach  $MgB_2$  zależy od postaci użytego materiału wyjściowego. Okazuje się, że w procedurze otrzymywania drutów, stosowanie tabletek  $MgB_2$  jako materiału wsadowego prowadzi do pojawienia się wolnych przestrzeni na granicy tabletka – tabletka, co z kolei prowadzi do nieciągłości rdzenia  $MgB_2$  (Rys. 39). Kolejny problem w procedurze otrzymywaniu drutów  $MgB_2$  pojawia się na etapie ich spiekania. W celu otrzymania nadprzewodzącego  $MgB_2$  wolnego od dodatkowych faz, konieczne jest dokonanie wyboru odpowiedniego materiału metalowych rurek wewnątrz których umieszczany jest materiał wyjściowy. Ważny jest także odpowiedni dobór temperatury spiekania. Stosowanie zbyt wysokich temperatur w których prowadzi się obróbkę cieplną drutów  $MgB_2$  może prowadzić do zaniku fazy podstawowej oraz wzrostu ilości faz dodatkowych typu  $MgB_4$  i  $MgCu_2$ . W związku z tym, że technika *PIT* jest procesem wieloetapowym oraz z powodu charakterystyk wytrzymałościowych rurek jak i ich chemicznej reaktywności ze wsadem podjęto próby otrzymania nadprzewodzącego  $MgB_2$  zmodyfikowaną techniką *PIT*.

Stosując zmodyfikowaną technikę *PIT* z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową możliwe było otrzymanie nadprzewodzących prętów  $MgB_2$ . Technika ta pozwala na otrzymanie w jednym procesie technologicznym, zagęszczonego i skonsolidowanego  $MgB_2$ , co pozwala ograniczyć proces obróbki mechanicznej do minimum przy jednoczesnej eliminacji etapu wysokotemperaturowego spiekania. Takie postępowanie w znaczny sposób umożliwia obniżyć koszty jak i skrócić czas otrzymywania nadprzewodzącego  $MgB_2$ . Aby zapewnić mechaniczne wzmocnienie całego układu, a tym samym zabezpieczyć materiał przed wydostaniem się na zewnątrz zastosowano podwójne układy współosiowych rurek. Użycie podwójnych układów rurek typu Cu/Fe i Stal/Cu jest wystarczające do zapewnienia mechanicznej stabilności układu w procesie konsolidacji proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową. Okazuje się jednak, że jakość otrzymanych rdzeni prętów  $MgB_2$  uzależniona jest od zastosowanego materiału wyjściowego oraz użytego materiału wybuchowego. W celu

uzyskania prętów o jednolicie skonsolidowanych rdzeniach  $MgB_2$  metodą wybuchową, nie należy stosować wstępnie zagęszczonego materiału wyjściowego w tabletki. Pokazano, że zastosowanie umocnienia wybuchowego przy ciśnieniu 8 i 15 GPa dla proszku  $MgB_2$  jako materiału wsadowego, w procedurze otrzymywania prętów metodą wybuchową, jest wystarczające do otrzymania rdzeni  $MgB_2$  charakteryzujących się gęstościami od 2,38 – 2,40 g/cm<sup>3</sup>.

Przeprowadzone obserwacje metalograficzne mikrostruktury rdzeni  $MgB_2$  spiekanych drutów dCu/Fe/ $MgB_{28}$  i dStal/Cu/ $MgB_{27}$  pokazały obszary, w których proszek  $MgB_2$  połączony został w większe skupiska i aglomeraty skonsolidowanego  $MgB_2$  (Rys. 41b, 42a). Skupisk takich nie obserwowano w spiekanych drutach dCu/Fe/ $MgB_{27}$  i dStal/Cu/ $MgB_{28}$ . W tym przypadku stwierdzono istnienie jednolicie zagęszczonych rdzeni  $MgB_2$ . Natomiast w procedurze otrzymywania prętów zmodyfikowaną techniką *PIT* z konsolidacją proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową otrzymanie jednolicie skonsolidowanych rdzeni  $MgB_2$  możliwe jest wówczas gdy jako materiału wyjściowego użyje się proszku  $MgB_2$ . Jeśli jednak w procedurze otrzymywania prętów  $MgB_2$  jako materiału wyjściowego użyje się tabletek  $MgB_2$  wówczas po konsolidacji metodą wybuchową w rdzeniach obserwuje się rysy oraz liczne pęknięcia ciągnące się od granicy metalowa rurka – skonsolidowany rdzeń aż do wnętrza rdzenia (Rys. 47b, 48b). Na podstawie obserwacji metalograficznych można stwierdzić, że mikrostruktura rdzeni  $MgB_2$  prętów otrzymanych z materiału wyjściowego w postaci proszku oraz tabletek  $MgB_2$  po umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 8 i 15 GPa oraz po podwójnym umocnieniu wybuchowym przy ciśnieniu 15 GPa charakteryzuje się mocnymi połączeniami ziaren (Rys. 45, 46). Stanowi to podstawę do wniosku, że w procesie otrzymywania prętów  $MgB_2$  z wykorzystaniem konsolidacji proszku  $MgB_2$  metodą wybuchową wystarczające jest użycie W1, a następnie materiału wybuchowego W2. Na uwagę zasługuje fakt, że po konsolidacji metodą wybuchową w prętach nie występowała warstwa przejściowa na granicy rurka Fe – rdzeń  $MgB_2$ , a także rurka Cu – rdzeń  $MgB_2$ , co wskazuje, na brak reakcji chemicznej  $MgB_2$  z materiałem miedzianej rurki. Jest to sytuacja przeciwna do tej obserwowanej w spiekanych drutach. W tym przypadku wykazano, że w procesie spiekania drutów zarówno w temperaturze 750°C jak i 850°C dochodziło do reakcji  $MgB_2$  z Cu, co z kolei prowadzi do powstawania warstwy przejściowej na granicy rurka Cu – rdzeń  $MgB_2$ . Stwierdzono, że dla drutu dStal/Cu/ $MgB_{27}$  spiekanego w temperaturze 750°C grubość warstwy przejściowej zawiera się w przedziale 150 ÷ 240 μm (Rys. 40a). Z kolei dla drutu dStal/Cu/ $MgB_{28}$  spiekanego w temperaturze 850°C grubość warstwy przejściowej wynosi 840 ÷ 930 μm (Rys. 40b). Istnienie warstwy przejściowej na granicy Cu – rdzeń

$MgB_2$  obserwuje się jedynie w wygrzewanych prętach otrzymanych w wewnętrznej rurce z Cu. Warstwy przejściowej nie obserwuje się w spiekanych drutach oraz wygrzewanych prętach otrzymanych w wewnętrznej rurce z Fe.

Z przeprowadzonych badań rentgenowskich wynika, że wolne od obcych faz były rdzenie  $MgB_2$  spiekanych drutów dCu/Fe/ $MgB_{27}$  i dCu/Fe/ $MgB_{28}$ , przy czym rdzenie spiekanych drutów dStal/Cu/ $MgB_{27}$  i dStal/Cu/ $MgB_{28}$  posiadały dodatkowe fazy typu  $MgB_4$ ,  $MgCu_2$  oraz Cu. Ilościowa rentgenowska analiza fazowa pokazała, że ze wzrostem temperatury spiekania drutów następuje spadek ilości fazy podstawowej  $MgB_2$  kosztem wzrostu ilości faz  $MgB_4$  i  $MgCu_2$ . Wzrost temperatury spiekania prowadzi także do wzrostu ilości fazy Cu, w wyniku jej dyfuzji z miedzianej rurki do wnętrza rdzenia  $MgB_2$  (Tabela 8). Natomiast wszystkie pręty  $MgB_2$  otrzymane metodą konsolidacji wybuchowej nie posiadały w swojej objętości dodatkowych faz. Istniejącymi fazami były jedynie te ujawnione w materiale wyjściowym. Dodatkowo stwierdzono prawie stałą ilość fazy  $MgB_2$  (Tabela 9). Obce fazy pojawiły się jedynie w wygrzewanych prętach  $MgB_2$  otrzymanych w wewnętrznych rurkach z Cu (Tabela 11). Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, podobnie jak w przypadku spiekanych drutów, że wzrost temperatury wygrzewania prowadzi do wzrostu ilościowego dodatkowych faz. W wygrzewanych prętach  $MgB_2$  otrzymanych z wykorzystaniem wewnętrznych rurek z Fe nie ujawniono obcych faz (Tabela 10).

Badania niskotemperaturowe pokazały, że druty spiekane przy temperaturze  $750^\circ\text{C}$  charakteryzują się temperaturą  $T_c$  przejścia w stan nadprzewodnictwa  $\sim 39,0$  K. Niższe wartości temperatury krytycznej  $T_c \sim 38,8$  K mają druty spiekane w temperaturze  $850^\circ\text{C}$ . Ponadto stwierdzono, że druty dStal/Cu/ $MgB_{27}$  i dStal/Cu/ $MgB_{28}$  otrzymane w wewnętrznej rurce z Cu charakteryzują się niższymi wartościami krytycznych gęstości prądu  $J_c \sim 10^4$  A/cm<sup>2</sup> (4,1K, 0T) w porównaniu z drutami dCu/Fe/ $MgB_{27}$  i dCu/Fe/ $MgB_{28}$  otrzymanymi w wewnętrznej rurce z Fe. Z kolei te same badania przeprowadzone dla prętów pokazały, że wszystkie pręty otrzymane po konsolidacji metodą wybuchową charakteryzują się zbliżonymi wartościami temperatur krytycznych  $T_c \sim 38,8$  K oraz zbliżonymi wartościami krytycznych gęstości prądu  $J_c \sim 2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (4,1K, 0T). Niższe wartości posiadały jedynie wygrzewane pręty  $MgB_2$  (Tabela 16).

Na podstawie pomiarów termosiły  $S$  w funkcji temperatury  $T$  stwierdzono, że wszystkie zbadane próbki wykazały dodatni znak termosiły  $S$ . Potwierdzono w ten sposób, że  $MgB_2$  jest nadprzewodnikiem o dziurowym typie przewodnictwa. Najwyższe wartości termosiły  $S$ , w temperaturze pokojowej, równe 7,74 i 6,88  $\mu\text{V/K}$  otrzymano odpowiednio dla drutu dCu/Fe/ $MgB_2$  i pręta lCu/Fe/ $MgB_2$ .

## 11. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że przyjęta w pracy teza została udowodniona. Stwierdzono, że stosując zmodyfikowaną technikę *PIT* z konsolidacją proszku MgB<sub>2</sub> metodą wybuchową można w jednym procesie technologicznym otrzymać dobrze skonsolidowane pręty MgB<sub>2</sub> charakteryzujące się wysokimi wartościami temperatur krytycznych  $T_c$  przejścia w stan nadprzewodzący oraz wysokimi wartościami krytycznych gęstości prądu  $J_c$ . Wykazano również, że tradycyjna technika *PIT* otrzymywania drutów jest procesem złożonym, a jakość w ten sposób otrzymanych drutów silnie zależy od poszczególnych etapów całego procesu ich wytwarzania.

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

- W przypadku zastosowania tradycyjnej techniki *PIT* z wykorzystaniem procesu *ex-situ* można otrzymać nadprzewodzące druty MgB<sub>2</sub>.
- Zmodyfikowana technika *PIT* z konsolidacją proszku MgB<sub>2</sub> metodą wybuchową pozwala otrzymać nadprzewodzące pręty MgB<sub>2</sub> w jednym procesie technologicznym.
- Wykorzystanie MgB<sub>2</sub> w postaci proszku jako materiału wyjściowego w procedurze otrzymywania prętów zmodyfikowaną techniką *PIT* z konsolidacją proszku MgB<sub>2</sub> metodą wybuchową pozwala otrzymać jednolicie skonsolidowane rdzenie MgB<sub>2</sub>. Natomiast zastosowanie MgB<sub>2</sub> w postaci tabletek jako materiału wsadowego w procedurze otrzymywania drutów i prętów prowadzi do braku ciągłości w rdzeniach drutów MgB<sub>2</sub> oraz do powstawania licznych rys i pęknięć w rdzeniach prętów MgB<sub>2</sub>.
- Wykazano, że w procesie spiekania drutów dochodzi do reakcji MgB<sub>2</sub> z materiałem miedzianej rurki i powstania warstwy przejściowej na granicy rdzeń MgB<sub>2</sub> – rurka Cu. Warstwy przejściowej nie obserwuje się jedynie w spiekanych drutach dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>7 i dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 otrzymanych w wewnętrznej rurce z Fe. W przypadku prętów warstwy przejściowej nie ujawniono zarówno na granicy rurka Fe – rdzeń MgB<sub>2</sub>, jak również rurka Cu – rdzeń MgB<sub>2</sub>, co wskazuje, na brak reakcji chemicznej między MgB<sub>2</sub> a materiałami metalowych rurek. Istnienie warstwy przejściowej ujawniono jedynie w wygrzewanych prętach otrzymanych w wewnętrznej rurce z Cu.

- Stwierdzono, że rdzenie MgB<sub>2</sub> spiekanych drutów dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>7 i dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 wolne są od obcych faz. Dodatkowe fazy tj.: MgB<sub>4</sub>, MgCu<sub>2</sub> oraz Cu pojawiły się w rdzeniach spiekanych drutów dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 i dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>8. W przypadku prętów otrzymanych po konsolidacji metodą wybuchową otrzymano wolne od obcych faz rdzenie MgB<sub>2</sub>. Istniejącymi fazami są jedynie te, które zostały ujawnione w materiale wyjściowym.
- Wykazano, że druty spiekane w temperaturze 750°C charakteryzują się temperaturą  $T_c$  przejścia w stan nadprzewodnictwa  $\sim 39,0$  K, natomiast druty spiekane w temperaturze 850°C przechodzą w stan nadprzewodzący przy niższych wartościach temperatury krytycznej  $T_c \leq 38,8$  K. Stwierdzono, że wszystkie pręty otrzymane po konsolidacji metodą wybuchową charakteryzują się zbliżonymi wartościami temperatur krytycznych  $T_c \sim 38,8$  K. Niższe wartości  $T_c \sim 38,7$  K otrzymano dla wygrzewanych prętów.
- Stwierdzono, że druty dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>7 i dStal/Cu/MgB<sub>2</sub>8 charakteryzują się wartościami krytycznych gęstości prądu  $J_c \sim 10^4$  A/cm<sup>2</sup> (4,1K, 0T), z kolei druty dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>7 i dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>8 ujawniają krytyczne gęstości prądu  $J_c \sim 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (4,1K, 0T). Jednocześnie pokazano, że wszystkie pręty otrzymane w procesie konsolidacji metodą wybuchową charakteryzują się zbliżonymi wartościami krytycznych gęstości prądu  $J_c \sim 2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> (4,1K, 0T).
- Na podstawie temperaturowych pomiarów zmian termosiły  $S$  pokazano złożony charakter jej przebiegu. Przy temperaturze  $T \leq T_c$  wartość termosiły  $S$  spada do zera, natomiast dla przedziału temperaturowego  $T_c \leq T \leq 150$  K termosiła  $S$  zmienia się liniowo. Powyżej temperatury  $T_0 \sim 150$  K termosiła  $S$  zmienia się parabolicznie w funkcji temperatury  $T$ . W przeprowadzonych pomiarach uzyskano wysokie wartości termosiły  $S^{295} = 7,74$  i  $6,88$   $\mu$ V/K dla drutu dCu/Fe/MgB<sub>2</sub>7 oraz pręta lCu/Fe/MgB<sub>2</sub>.

### III. Literatura

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* (London), **410** (2001) 63.
- [2] N.N. Kolesnikov, M.P. Kulakov, *Physica C*, **363** (2001) 166.
- [3] W.N. Kang, E-M. Choi, H-J. Kim, H-J. Kim, S-I. Lee, *Physica C*, **385** (2003) 24.
- [4] T. Holúbek, S.I. Schlachter, W. Goldacker, *Supercond. Sci. Technol.*, **22** (2009) 055011.
- [5] I. Hůšek, P. Kováč, T. Melišek, L. Kopera, *Cryogenics*, **49** (2009) 366.
- [6] K. Tanaka, M. Okada, H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, *Physica C*, **382** (2002) 203.
- [7] G. Grasso, A. Malagoli, M. Modica, A. Tumino, C. Ferdeghini, A.S. Siri, C. Vignola, L. Martini, V. Previtali, G. Volpini, *Supercond. Sci. Technol.*, **16** (2003) 271.
- [8] S. Soltanian, J. Horvat, X.L. Wang, M. Tomsic, S.X. Dou, cond-mat/0205406.
- [9] H.K. Onnes, *Leiden Comm.*, **122**, **124** (1911) 1226.
- [10] E. Maxwell, *Phys. Rev.*, **78** (1950) 477.
- [11] C.A. Reynolds, B. Serin, W.H. Wright, L.B. Nesbitt, *Phys. Rev.*, **78** (1950) 487.
- [12] W.L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167** (1968) 331.
- [13] J.P. Carbotte, *Phys. Rev.*, **78** (1950) 487.
- [14] W. Meissener, R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, **21** (1933) 787.
- [15] F. London, H. London, *Proc. Roy. Soc.*, **A149** (1935) 71.
- [16] A.A. Abrikosov, *Zh. Eksp. i Teor. Fiz.*, **32** (1957) 1442, (*Sov. Phys.- JETP* **5** (1957) 1174).
- [17] V.L. Ginzburg, L.D. Landau, *Zh. Eksp. i Teor. Fiz.*, **20** (1950) 1064.
- [18] L.P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP*, **36** (1959) 1364.
- [19] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108** (1957) 1175.
- [20] H. Frölich, *Phys. Rev.*, **79** (1950) 845.
- [21] R. Klein, L.B. Leder, *Rev. Mod. Phys.*, **62** (1990) 1027.
- [22] B.T. Matthias, T.H. Geballe, R.H. Willens, E. Corenzwit, G.W. Hull, Jr., *Phys. Rev.*, **139** (1965) A1501.
- [23] J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, G.P. Felcher, *Phys. Rev.*, **B 35** (1987) 5365.
- [24] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, *Nature*, **350** (1991) 600.



- [25] <http://superconductors.org>
- [26] M.J. Rosseinsky, A.P. Ramirez, S.H. Glarum, D.W. Murphy, R.C. Haddon, A.F. Hebard, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 2830.
- [27] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z. Physik B*, **64** (1986) 189.
- [28] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 908.
- [29] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L209.
- [30] Z.Z. Sheng, A.M. Hermann, *Nature*, **332** (1988) 138.
- [31] S.S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F.M. Grosche, R.K.W. Haselwimmer, M.J. Steiner, E. Pugh, I.R. Walker, S.R. Julian, P. Monthoux, G.G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet, *Nature*, **406** (2000) 587.
- [32] J. Yang, Z-C. Li, W. Lu, W. Yi, X-L. Shen, Z-A. Ren, G-C. Che, X-L. Dong, L-L. Sun, F. Zhou, Z-X. Zhao, *Supercond. Sci. Technol.*, **21** (2008) 082001.
- [33] S. Nakatsuji, V. Dobrosavljević, D. Tanasković, M. Minakata, H. Fukazawa, Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 146401.
- [34] J.L. Sarrao, L.A. Morales, J.D. Thompson, B.L. Scott, G.R. Stewart, F. Wastin, J. Rebizant, P. Boulet, E. Colineau, G.H. Lander, *Nature*, **420** (2002) 297.
- [35] K. Shimizu, H. Ishikawa, D. Takao, T. Yagi, K. Amaya, *Nature*, **419** (2002) 597.
- [36] M.B. Maple, cond-mat/9802202.
- [37] F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, **43** (1979) 1892.
- [38] H.R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, and J.L. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 1595.
- [39] G.R. Steward, Z. Fisk, J.O. Willis, J.L. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984) 679.
- [40] D.N. Basov, T. Timusk, *Rev. Mod. Phys.*, **77** (2005) 721.
- [41] P.W. Anderson, P.A Lee, M. Randeria, T.M Rice, N. Trivedi, F.C Zhang, *J. Phys. Condens. Matter.*, **16** (2004) R755.
- [42] V.J. Emery, S.A. Kivelson, *Nature*, **374** (1995) 434.
- [43] V.J. Emery, S.A. Kivelson, O. Zachar, *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 6120.
- [44] A. Paramekanti, M. Randeria, N. Trivedi, *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 054504.
- [45] P.W. Anderson, cond-mat/0510053.
- [46] J.M. Tranquada, H. Woo, T.G. Perring, H. Goka, G.D. Gu, G. Xu, M. Fujita, K. Yamada, *Nature*, **429** (2004) 534.
- [47] E. Dagotto, *Science*, **309** (2005) 257.

- [48] S. Robaszkiewicz, R. Micnas, J. Ranninger, *Phys. Rev. B*, **36** (1987) 180.
- [49] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz, *Rev. Mod. Phys.*, **62** (1990) 113.
- [50] J. Ranninger, J.-M. Robin, M. Eschrig, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 4027.
- [51] T. Domański, J. Ranninger, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 134505.
- [52] T. Domański, J. Ranninger, *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 184503.
- [53] T.K. Kopeć, T.A. Zaleski, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 097002.
- [54] T.A. Zaleski, T.K. Kopeć, *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 212504.
- [55] C.M. Varma, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) R3804.
- [56] L. Balents, L. Bartosch, A. Burkov, S. Sachdev, K. Sengupta, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 144508.
- [57] L. Balents, L. Bartosch, A. Burkov, S. Sachdev, K. Sengupta, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 144509.
- [58] K. McElroy, D-H. Lee, J.E. Hoffman, K.M. Lang, J. Lee, E.W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, J.C. Davis, *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 197005.
- [59] T.L. Phipson, *R. Soc. London*, **13** (1864) 217.
- [60] A. Geuther, *Z. Med. Naturw.*, **2** (1865) 209.
- [61] F. Jones, R.L. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **39** (1881) 213.
- [62] H. Moissan, *Ann. Chem. Phys.*, **6** (1895) 296.
- [63] M.W. Traves, R.C. Ray *Proc. R. Soc. London A*, **87** (1912) 163.
- [64] A. Stock, *The hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, NY (1933).
- [65] V. Russell, R. Hirst, F.A. Kanda, A.J. King, *Acta Cryst.*, **6** (1953) 870.
- [66] M.E. Jones, R.E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, (1953) 1434.
- [67] A.A. Nayeb-Hashemi, J.B. Clark, *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, (ASM International, Materials Park, OH, 1988).
- [68] Z-K. Liu, D.G. Schlom, Q. Li. X.X. Xi, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 3678.
- [69] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd Edition (ASM International, Materials Park, OH, 1991), Vol. I, 656.
- [70] R. Osborn, E.A. Goremychkin, A.I. Kolesnikov, D.G. Hinks, cond-mat/0103064.
- [71] H. Schmidt, J.F. Zasadzinski, K.E. Gray, D.G. Hinks *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 220504.
- [72] J.M. An, W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 4366.

- [73] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashchenko, V.P. Antropov, L.L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 4656.
- [74] Y. Kong, O.V. Dolgov, O. Jepsen, O.K. Andersen, cond-mat/0102499.
- [75] S.L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C.E. Cunningham, N. Anderson, P.C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 1877.
- [76] D.G. Hinks, H. Claus, J.D. Jorgensen, *Nature*, **411** (2001) 457.
- [77] D.D. Lawrie, J.P. Franck, *Physica C*, **245** (1995) 159.
- [78] H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 020513.
- [79] G. Karapetrov, M. Iavarone, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, D.G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 4374.
- [80] A. Sharoni, O. Millo, G. Leitus, S. Reich, *J. Phys. Condens. Matter*, **13** (2001) L503.
- [81] Sharoni, I. Felner, O. Millo, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 220508R.
- [82] P. Seneor, C.T. Chen, N.C. Yeh, R.P. Vasquez, L.D. Bell, C.U. Jung, M.S. Park, H.J. Kim, W.N. Kang, S.I. Lee, cond-mat/0104285.
- [83] F. Giubileo, D. Roditchev, W. Sacks, R. Lamy, J. Klein, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 177008.
- [84] A. Plecenik, Š. Beňačka, P. Kúš, cond-mat/0104038.
- [85] F. Laube, G. Goll, J. Hagel, H. Löhneysen, D. Ernst, T. Wolf, cond-mat/0106407.
- [86] R.S. Gonnelli, A. Calzolari, D. Daghero, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, P. Fino, G. Giunchi, S. Ceresara, G. Ripamonti, cond-mat/0107239.
- [87] P. Szabó, P. Samuely, J. Kacmarcik, Th. Klein, J. Marcus, D. Fruchart, S. Miraglia, C. Marcenat, A.G.M. Jansen *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 137005.
- [88] X.K. Chen, M.J. Konstantinovic, J.C. Irwin, D.D. Lawrie, J.P. Franck *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 157002.
- [89] J.W. Quilty, S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajima, *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) 087001.
- [90] T. Takahashi, T. Sato, S. Souma, T. Muranaka, J. Akimitsu, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 4915.
- [91] S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara, S. Shin, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 177006.
- [92] R.K. Kremer, B.J. Gibson, K. Ahn, cond-mat/0102432.
- [93] Ch. Wälti, E. Felder, C. Dengen, G. Wigger, R. Monnier, B. Delley, H.R. Ott, cond-mat/0102522.

- [94] F. Bouquet, Y. Wang, R.A. Fisher, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, A. Junod, N.E Phillips cond-mat/0107196.
- [95] F. Bouquet, Y. Wang, I. Sheikin, T. Plackowski, A. Junod, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 257001.
- [96] F. Bouquet, R.A. Fisher, N.E. Phillips, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 047001.
- [97] Gorshunov, C.A. Kuntscher, P. Haas, M. Dressel, F.P. Mena, A.B. Kuz'menko, D. van Marel, T. Muranaka, J. Akimitsu, cond-mat/0103164.
- [98] J.H. Jung, K.W. Kim, H.J. Lee, M.W. Kim, T.W. Noh, W.N. Kang, H.J. Kim, E.M. Choi, C.U. Jung, S-I. Lee, cond-mat/0105180.
- [99] S. Tsuda, T. Yokoya, Y. Takano, H. Kito, A. Matusushita, F. Yin, J. Itoh, H. Harima, S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 127001.
- [100] H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Nature*, **418** (2002) 758.
- [101] A.Y. Liu, I.I. Mazin, J. Kortus, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 087005.
- [102] K.D. Belashchenko, V.P. Antropov, S.N. Rashkeev, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 132506.
- [103] D.C. Kim, J.S. Kim, B.H. Kim, Y.W. Park, C.U. Jung, S.I. Lee, *Physica C*, **387** (2003) 313.
- [104] Y. Takano, H. Takeya, H. Fujii, H. Kumakura, K. Togano, H. Kito, H. Ihara, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 2914.
- [105] A. Handstein, D. Hinz, G. Fuchs, K.H. Muller, K. Nenkov, O. Gutfleisch, V.N. Narozhnyi, L. Schultz, cond-mat/0103408.
- [106] V.G. Tissen, M.V. Nefedova, N.N. Kolesnikov, M.P. Kulakov, *Physica C*, **363** (2001) 194.
- [107] S.X. Dou, X.L. Wang, J. Horvat, D. Milliken, A.H. Li, K. Konstantinov, E.W. Collings, M.D. Sumption, H.K. Liu, *Physica C*, **361** (2001) 79.
- [108] S.K. Chen, K.A. Yates, M.G. Blamire, J.L. MacManus-Driscoll, cond-mat/0507652.
- [109] S.H. Zhou, A.V. Pan, J. Horvat, M.J. Qim, H.K. Liu, *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) S528.
- [110] Rodrigues Jr., B.J. Senkowicz, J.M. Hanson, D.C. Larbalestier, E.E. Hellstrom, AIP Conf. Proc. March 3, 2008 Vol. 986, 359.
- [111] W. Du, D. Xu, H. Zhang, X. Wang, G. Zhang, X. Hou, H. Liu, Y. Wang, *J. Crystal Growth*, **268** (2004) 123.

- [112] Souptel, G. Behr, W. Löser, W. Kopylov, M. Zinkevich, *J. Alloys Comp.*, **349** 193 (2003).
- [113] Y.C. Cho, S.E. Park, S. Jeong, C. Cho, B.J. Kim, Y.C. Kim, H.S. Youn, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3569.
- [114] J. Karpiński, M. Angst, J. Jun, S.M. Kazakow, R. Puzniak, A. Wisniewski, J. Roos, H. Keller, A. Perucchi, L. Degiorgi, M. Eskildsen, P. Bordet, L. Vinnikov, A. Mironov, *Supercond. Sci. Technol.*, **16** (2003) 221.
- [115] S. Lee, A. Yamamoto, H. Mori, Y. Eltsev, T. Masui, S. Tajima, *Physica C*, **378-381** (2002) 33.
- [116] S. Lee, *Physica C*, **385** (2003) 31.
- [117] C.H. Jiang, H. Kumakura, *Physica C*, **451** (2007) 71.
- [118] V. Beilin, E. Dul'kin, E. Yashchin, E. Galstyan, I. Lapides, M. Tsindlekht, I. Felner, M. Roth, A. Verdyan, *Physica C*, **405** (2004) 70.
- [119] S.I. Schlachter, W. Goldacker, J. Reiner, S. Zimmer, B. Liu, B. Obst, *IEEE Transactions of Appl. Supercond.*, **13** (2003) 3203.
- [120] S. Okur, M. Kalkanci, M. Yavas, M. Egilmez, L. Ozyuzer, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **7** (2005) 411.
- [121] K. Yamamoto, K. Osamura, S. Balamurugan, T. Nakamura, T. Hoshino, I. Muta, *Supercond. Sci. Technol.*, **16** (2003) 1052.
- [122] S. Zhou, A.V. Pan, M.J. Qin, H.K. Liu, S.X. Dou, *Physica C*, **387**, (2003) 321
- [123] X.L. Wang, Q.W. Yao, J. Horvat, M.J. Qin, S.X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.*, **17** (2004) L21.
- [124] Y. Feng, G. Yan, Y. Zhao, C.F. Liu, B.Q. Fu, L. Zhou, L.Z. Cao, K.Q. Ruan, X.G. Li, L. Shi, Y.H. Zhang, *Physica C*, **386** (2003) 598.
- [125] S.R. Shinde, S.B. Ogale, R.L. Greene, T. Venkatesan, P.C. Canfield, S. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 227.
- [126] S.F. Wang, S.Y. Dai, Y.L. Zhou, Z.H. Chen, D.F. Cui, J.D. Yu, M. He, H.B. Lu, G.Z. Yang, cond-mat/0104555.
- [127] X.H. Zeng, A. Sukiasyan, X.X. Xi, Y.F. Hu, E. Wertz, Q. Li, W. Tian, H.P. Sun, X.Q. Pan, J. Lettieri, D.G. Schlom, C.O. Brubaker, Z.-K. Liu, Q. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 1840.
- [128] Z. Ivanov, A. Malisa, L-G. Johansson, P. V. Komissinski, *Physica C*, **372-376** (2002) 1274.
- [129] K. Ueda, M. Naito, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 2046.

- [130] A.J.M. van Erven, T.H. Kim, M. Muenzenberg, J.S. Moodera, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 4982.
- [131] N. Hur, P.A. Sharma, S. Guha, Marta Z. Cieplak, D.J. Werder, Y. Horibe, C.H. Chen, S-W. Cheong, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 4180.
- [132] W.J. Feng, T.D. Xia, T.Z. Liu, W.J. Zhao, Z.Q. Wei, *Physica C*, **425** (2005) 144.
- [133] S. Agrestini, A. Bianconi, S. De Negri, M. Giovannini, A. Saccone, cond-mat/9117203.
- [134] J.S. Slusky, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumaru, S.M. Loureiro, M.K. Haas, H.W. Zandbergen, R.J. Cava, *Nature*, **410** (2001) 343.
- [135] T. Takenobu, T. Ito, D.H. Chi, K. Prassides, Y. Iwasa, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 134513.
- [136] S-Y. Zhang, J. Zhang, T-Y. Zhao, C-B. Rong, B-G. Shen, Z-H. Cheng, cond-mat/0103203.
- [137] J. Karpiński, S.M. Kazakow, J. Jun, N.D. Zhigadlo, M. Angst, R. Puzniak, A. Wisniewski *Physica C*, **408-410** (2004) 81.
- [138] S.M. Kazakov, J. Karpinski, J. Jun, P. Geiser, N.D. Zhigadlo, R. Puzniak, A.V. Mironov, *Physica C*, **408-410** (2004) 123.
- [139] S. Lee, T. Masui, A. Yamamoto, H. Uchiyama, S. Tajima, *Physica C*, **397** (2003) 7.
- [140] N. Suemitsu, T. Masui, S. Lee, S. Tajima *Physica C*, **445-448** (2004) 39.
- [141] S. Xu, Y. Moritomo, K. Kato, A. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70** (2001) 1889.
- [142] M-S. Park, C.U. Jung, J.Y. Kim, K-H. Kim, B.W. Kang, S-I. Lee, *J. Low Temp. Phys.*, **131** (2003) 1165.
- [143] M. Avdeev, i in. *Physica C*, **385** (2003) 42.
- [144] R. Nast, S.I. Schlachter, S. Zimmer, H. Reiner, W. Goldacker, *Physica C*, **372-376** (2002) 1241.
- [145] K.J. Song, N.J. Lee, H.M. Jang, H.S. Ha, D.W. Ha, S.S. Oh, M.H. Sohn, Y.K. Kwon, K.S. Ryu, cond-mat/0106124.
- [146] P.C. Canfield, D.K. Finnemore, S.L. Bud'ko, J.E. Ostenson, G. Lapertot, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 2423.
- [147] S. Jin, H. Mavoori, C. Bower, R.B. van Dover, *Nature*, **411** (2001) 563.
- [148] G. Yan, B.Q. Fu, Y. Feng, C.F. Liu, P. Ji, X.Z. Wu, L. Zhou, L.Z. Cao, K.Q. Ruan, X.G. Li, *Physica C*, **386** (2003) 607.

- [149] B.Q. Fu, Y. Feng, G. Yan, C.F. Liu, L. Zhou, L.Z. Cao, K.Q. Ruan, X.G. Li, *Physica C*, **392-396** (2003) 1035.
- [150] H.L. Xu, Y. Feng, Z. Xu, C.S. Li, G. Yan, E. Mossang, A. Sulpice, *Physica C*, **419** (2005) 94.
- [151] Martínez, L.A. Angurel, R. Navarro, *Supercond. Sci. Technol.*, **15** (2002) 1043.
- [152] X.L. Wang, S. Soltanian, J. Horvat, M.J. Qin, H.K. Liu, S.X. Dou, *Physica C*, **361** (2001) 149.
- [153] S. Soltanian, X.L. Wang, J. Horvat, A.H. Li, H.K. Liu, S.X. Dou, *Physica C*, **382** (2002) 187.
- [154] Y. Feng, G. Yan, Y. Zhao, P.X. Zhang, E. Mossang, A. Sulpice, L. Zhou, *Physica C*, **426-431** (2005) 1216.
- [155] H.L. Xu, Y. Feng, Z. Xu, G. Yan, C.S. Li, E. Mossang, A. Sulpice, *Physica C*, **443** (2006) 5.
- [156] T.C. Shields, K. Kawano, D. Holdom, J.S. Abell, *Supercond. Sci. Technol.*, **15** (2002) 202.
- [157] N.A. Frederick, Shi Li, M.B. Maple, V.F. Nesterenko, S.S. Indrakanti, *Physica C*, **363** (2001) 1.
- [158] P. Toulemonde, N. Musolino, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.*, **16** (2003) 231.
- [159] T.A. Prikhna, W. Gawalek, Ya.M. Savchuk, V.E. Moshchil, N.V. Sergienko, T. Habisreuther, M. Wendt, R. Hergt, Ch. Schmidt, J. Dellith, V.S. Melnikov, A. Assmann, D. Litzkendorf, P.A. Nagorny, *Physica C*, **402** (2004) 223.
- [160] C.B. Eom, M.K. Lee, J.H. Choi, L. Belenky, X. Song, L.D. Cooley, M.T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, M.O. Rikel, A.A. Polyanskii, A. Gurevich, X.Y. Cai, S.D. Bu, S.E. Babcock, E.E. Hellstrom, D.C. Larbalestier, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, T. He, J.S. Slusky, K. Inumaru, M. Haas, R.J. Cava, *Nature* (London), **411** (2001) 558.
- [161] S.H. Moon, J.H. Yun, H.N. Lee, J.I. Kye, H.G. Kim, W. Chung, B. Oh, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 2429.
- [162] M. Haruta, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, K. Miyahara, T. Doi, H. Kitaguchi, *Physica C*, **426-431** (2005) 174.
- [163] V.P.S. Awana, A. Vajpayee, M. Mudgel, H. Kishan, *Supercond. Sci. Technol.*, **22** (2009) 034015.

- [164] M. Mudgel, V.P.S. Awana, R. Lal, H. Kishan, L.S. Sharth Chandra, V. Ganesan, A.V. Narlikar, G.L. Bhalla, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (2008) 095205.
- [165] M. Mudgel, V.P.S. Awana, H. Kishan, I. Felner, Dr.G.A. Alvarez, G.L. Bhalla, *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) L127.
- [166] M.E. Yakinci, Y. Balci, M.A. Aksan, *Physica C*, **408-410** (2004) 684.
- [167] J.S. Ahn, E.S. Choi, W. Kang, D.J. Singh, M. Han, E.J. Choi, *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 214534
- [168] V.P.S. Awana, A. Vajpayee, V. Ganesan, A.M. Awasthi, G.L. Bhalla, H. Kishan, *Eur. Phys. J. B*, **62** (2008) 281.
- [169] A. Talpatra, S.K. Bandyopadhyay, P. Sen, P. Barat, S. Mukherjee, M. Mukherjee, *Physica C*, **419** (2005) 141.
- [170] B. Lorenz, R.L. Meng, C.W. Chu, , *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 012507.
- [171] B. Gahtori, R. Lal, S.K. Agarwal, Y.K. Kuo, K.M. Sivakumar, J.K. Hsu, J.Y. Lin, A. Rao, S.K. Chen, J.L. MacManus-Driscoll, *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 184513.
- [172] M.H. Jung, M. Jaime, A.H. Lacerda, G.S. Boebinger, W.N. Kang, H.J. Kim, E.M. Choi, S.I. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **343** (2001) 447.
- [173] M. Xu, H. Kitazawa, Y. Takano, J. Ye, K. Nishida, H. Abe, A. Matsushita, N. Tsujii, G. Kido, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 2779.
- [174] Fuchs, K.H. Muller, A. Handstein, K. Nenkov, V.N. Narozhnyi, D. Eckert, M. Wolf, L. Schultz, *Solid State Comm.*, **118** (2001) 497.
- [175] S.L. Bud'ko, C. Petrovic, G. Lapertot, C.E. Cunningham, P.C. Canfield, M-H. Jung, A.H. Lacerda, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 220503.
- [176] O. F. de Lima, R. A. Ribeiro, M. A. Avil, C. A. Cardoso, A. A. Coelho, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 5974.
- [177] O. F. de Lima, C. A. Cardoso, *Brazilian Journal of Physics*, **33** (2003) 709.
- [178] Y. Eltsev, S. Lee, K. Nakao, N. Chikumoto, S. Tajima, N. Koshizuka, M. Murakami, *Phys. Rev. B.*, **65** 140501 (2002).
- [179] L. Lyard, P. Samuely, P. Szabo, T. Klein, C. Marcenat, L. Paulius, K.H.P. Kim, C.U. Jung, H-S. Lee, B. Kang, S. Choi, S-I. Lee, J. Marcus, S. Blanchard, A.G.M. Jansen, U. Welp, G. Karapetrov, W.K. Kwok, *Phys. Rev. B.*, **66** (2002) 180502.
- [180] M. Angst, R. Puzniak, A. Wisniewski, J. Jun, S. M. Kazakow, J. Karpiński, J. Roos, H. Keller, *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) 167004.



- [181] S. Lee, H. Mori, T. Masui, Y. Eltsev, A. Yamamoto, S. Tajima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70** (2001) 2255.
- [182] C. Ferdeghini, V. Ferrando, G. Grassano, W. Ramandan, E. Bellingeri, V. Braccini, D. Marré, M. Putti, P. Manfrinetti, A. Palenzona, F. Borgatti, R. Felici, C. Aruta, *Physica C*, **378-381** (2002) 56.
- [183] Z.-J. Liu, S.H. Zhou, X.X. Xi, Z.-K. Liu, *Physica C*, **397** (2003) 87.
- [184] Simon, A. Jánosy, T. Fehér, F. Murányi, S. Garaj, L. Forró, C. Petrovic, S.L. Bud'ko, G. Lapertot, V. G. Kogan, P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 047002.
- [185] S. Patnaik, L.D. Cooley, A. Gurevich, A.A. Polyanskii, J. Jiang, X.Y. Cai, A.A. Squitieri, M.T. Naus, M.K. Lee, J.H. Choi, L. Belenky, S.D. Bu, J. Letteri, X. Song, D.G. Schlom, S.E. Babcock, C.B. Eom, E. E. Hellstrom, D.C. Larbalestier, *Supercond. Sci. Technol.*, **14** (2001) 315.
- [186] C. Ferdeghini, V. Ferrando, G. Grassano, W. Ramandan, E. Bellingeri, V. Braccini, D. Marré, P. Manfrinetti, A. Palenzona, F. Borgatti, R. Felici, T.-L. Lee, *Supercond. Sci. Technol.*, **14** (2001) 952.
- [187] S. Sen, A. Singh, D.K. Aswal, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, V.C. Sanhi, E.-M. Choi, H.-J. Kim, K.H.P. Kim, H.-S. Lee, W.N. Kang, S.-I. Lee, *Phys. Rev. B.*, **65** (2001) 214521.
- [188] O.F. de Lima, C.A. Cardoso, *Physica C*, **386** (2003) 575.
- [189] A.K. Pradhan, Z.X. Shi, M. Tokunaga, T. Tamegai, Y. Takano, K. Togano, *Phys. Rev. B.*, **64** (2001) 212509.
- [190] J. Karpiński, S.M. Kazakow, S. Lee, H. Mori, T. Masui, J. Jun, M. Angst, R. Puzniak, A. Wisniewski, P. Bordet, *Physica C*, **385** (2003) 42.
- [191] Kijoon H.P. Kim, J.-H. Choi, C.U. Jung, P. Chowdhury, H.-S. Lee, M.-S. Park, H.-J. Kim, J.Y. Kim, Z. Du, E.-M. Choi, M.-S. Kim, W.N. Kang, S.-I. Lee, G.Y. Sung, J.Y. Lee, *Phys. Rev. B.*, **65** (2002) 100510.
- [192] Y. Machida, S. Sasaki, H. Fujii, M. Furuyama, I. Kakeya, K. Kadowaki, *Phys. Rev. B.*, **67** (2003) 094507.
- [193] X.X. Xi, A.V. Pogrebnyakov, X.H. Zeng, J.M. Redwing, S.Y. Xu, Q. Li, Z.-K. Liu, J. Lettieri, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, H.M. Christen, H.Y. Zhai, A. Goyal, *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) 196.
- [194] K. Ueda, M. Naito, *Preprint cond-mat/0203181*.
- [195] F. Li, T. Guo, K. Zhang, Ch. Chen, Q.-R. Feng, *Physica C*, **452** (2007) 6.

- [196] X.X.Xi, A.V. Pogrebnyakov, S.Y. Xu, K. Chen, Y. Cui, E. C. Maertz, C.G. Zhuang, Qi Li, D.R. Lamborn, J.M. Redwing, Z.K. Liu, A. Soukiassian, D.G. Schlom, X.J. Weng, E.C. Dickey, Y.B. Chen, W. Tian, X. Q. Pan, S.A. Cybart, R.C. Dynes, *Physica C*, **456** (2007) 22.
- [197] X.H. Fu, D.S. Wang, Z.P. Zhang, J. Yang, *Physica C*, **377** (2002) 407.
- [198] X.H. Zeng, A.V. Pogrebnyakov, A. Kotcharov, J.E. Jones, X.X. Xi, E.M. Lysczek, J.M. Redwing, S.Y. Xu, Q. Li, J. Lettieri, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan, Z.K. Liu, *Nat. Mater.*, **1** (2002) 35.
- [199] A. Brinkman, D. Mijatovic, G. Rijnders, V. Leca, H.J.H. Smilde, I. Oomen, A.A. Golubov, F. Roesthuis, S. Harkema, H. Hilgenkamp, D.H.A. Blank, H. Rogalla, *Physica C*, **353** (2001) 1.
- [200] H.Y. Zhai, H.M. Christen, L. Zhang, M. Paranthaman, C. Cantoni, B.C. Sales, P.H. Fleming, D.K. Christen, D.H. Lowndes, *J. Mater. Res.*, **16** (2001) 2759.
- [201] M. Paranthaman, C. Cantoni, H.Y. Zhai, H.M. Christen, T. Aytug, S. Sathiyamurthy, E.D. Specht, J. R. Thompson, D.H. Lowndes, H.R. Kerchner, D.K. Christen, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 3669.
- [202] A. Plecenik, L. Satrapinsky, P. Kuś, S. Gazić, S. Benčák, I. Vařva, I. Kostić, *Physica C*, **363** (2001) 224.
- [203] Dave H.A. Blank, H. Hilgenkamp, A. Brinkman, D. Mijatovic, G. Rijnders, H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 394.
- [204] M. Zhu, Y. B. Zhang, X. L. Sun, W. J. Xiong, S. P. Zhou, *Physica C*, **452** (2007) 11.
- [205] W. Jo, J-U. Huh, T. Ohnishi, A.F. Marshall, M.R. Beasley, R.H. Hammond, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3563.
- [206] A. Malisa, M. Valkeapää, L-G. Johansson, Z. Ivanov, *Physica C*, **405** (2003) 84.
- [207] Y. Zhao, M. Ionescu, M. Ionescu, A.V. Pan, S.X. Dou, E.W. Collings, cond-mat/0310755.
- [208] Christen, H. Zhai, C. Cantoni, M. Paranthaman, B. Sales, C. Rouleau, D. Norton, D. Christen, D. Lowndes, *Physica C*, **353** (2001) 157.
- [209] D. Mijatovic, A. Brinkman, G. Rijnders, H. Hilgenkamp, H. Rogalla, D.H.A. Blank, *Physica C*, **372-376** (2002) 1258.
- [210] A. Saito, A. Kawakami, H. Shimakage, Z. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) L127.

- [211] R. Schneider, J. Geerk, G. Linker, F. Ratzel, A.G. Zaitsev, B. Obst, *Physica C*, **423** (2005) 89.
- [212] H. Shimakage, A. Saito, A. Kawakami, Z. Wang, *Physica C*, **392-396** (2003) 1291.
- [213] H. Shimakage, A. Saito, A. Kawakami, Z. Wang, *Physica C*, **408-410** (2004) 891.
- [214] H. Ohkubo, M. Akinaga, *Physica C*, **408-410** (2004) 898.
- [215] Y. Harada, M. Uduka, Y. Nakanishi, N. Yoshimoto, M. Yoshizawa, *Physica C*, **412-414** (2004) 1383.
- [216] Y. Harada, T. Takahashi, H. Iriuda, M. Kuroha, Y. Nakanishi, M. Yoshizawa, *Physica C*, **426-431** (2005) 1453.
- [217] Y. Harada, T. Takahashi, M. Kuroha, H. Iriuda, Y. Nakanishi, F. Izumida, H. Endo, M. Yoshizawa, *Physica C*, **445-448** (2006) 884.
- [218] T. Takahashi, Y. Harada, H. Iriuda, M. Kuroha, T. Oba, M. Seki, Y. Nakanishi, J. Echigoya, M. Yoshizawa, *Physica C*, **445-448** (2006) 887.
- [219] H. Iriuda, Y. Harada, S. Goto, T. Shimizu, T. Takahashi, M. Kuroha, T. Oba, M. Seki, Y. Nakanishi, M. Yoshizawa, *Physica C*, **445-448** (2006) 891.
- [220] Y. Harada, M. Udsuka, Y. Nakanishi, M. Yoshizawa, cond-mat/0404252.
- [221] A. Berenov, Z. Lockman, X. Qi, J.L. MacManus-Driscoll, Y. Bugoslavsky, L.F. Cohen, M-H. Jo, N.A. Stelmashenko, V.N. Tsaneva, M. Kambara, N.H. Babu, D.A. Cardwell, M.G. Blamire, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 4001.
- [222] Nagatomo, T. Doi, Z. Mori, H. Kitaguchi, Y. Kobayashi, Y. Hakuraku, K. Saitoh, M. Okada, *Physica C*, **426-431** (2005) 1459
- [223] Ch. Chen, X. Wang, Y. Lu, Z. Jia, J-P Guo, X-N. Wang, M. Zhu, X. Xu, J. Xu, Q-R. Feng, *Physica C*, **416** (2004) 90.
- [224] A.H. Li, X.L. Wang, M. Ionescu, S. Soltonian, J. Horvat, T. Silver, H.K. Liu, S.X. Dou, *Physica C*, **361** (2001) 73.
- [225] A.V. Pogrebnyakov, J.M. Redwing, J.E. Jones, X.X. Xi, S.Y. Xu, Q. Li, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 4319.
- [226] B.A. Glowacki, M. Majoros, M.E. Vickers, B. Zeimetz, *Physica C*, **372-376** (2002) 1254.
- [227] Y. Feng, G. Yan, Y. Zhao, C.F. Liu, X.H. Liu, P.X. Zhang, L. Zhou, A. Sulpice, E. Mossang, B. Hebral, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **16** (2004) 1803.
- [228] A.V. Pan, S. Zhou, H. Liu, S.X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.*, **16** (2003) 639.

- [229] S. Balamurugan, T. Nakamura, K. Osamura, I. Muta, T. Hoshino, *Physica C*, **412-414** (2004) 1184.
- [230] M.J. Holcomb, *Physica C*, **423** (2005) 103.
- [231] B. A. Glowacki, M. Majors, M. Vickers, J E. Evetts, Y. Shi, I. McDougall, *Supercond. Sci. Technol.*, **14** (2001) 193.
- [232] S.I. Schlachter, A. Frank, B. Ringsdorf, H. Orschulko, B. Obst, B. Liu, W. Goldacker, *Physica C*, **445-448** (2006) 777.
- [233] S. Shimura, T. Machi, M. Murakami, N. Koshizuka, K. Mochizuki, I. Ishikawa, N. Shibata, *Physica C*, **412-414**, (2004) 1179
- [234] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fujii, K. Togano, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 2435.
- [235] P. Kováč, I. Hušek, T. Melišek, J.C. Grivel, W. Pachla, V. Štrbik, R. Diduszko, J. Homeyer, N. H. Andersen, *Supercond. Sci. Technol.*, **17** (2004) L41.
- [236] W. Pachla, P. Kováč, I. Hušek, T. Melišek, M. Müller, V. Štrbik, A. Mazur, A. Presz, *Supercond. Sci. Technol.*, **18** (2005) 552.
- [237] M. Bhatia, M.D. Sumption, M. Tomsic, E.W. Collings, *Physica C*, **407** (2004) 153.
- [238] W. Goldacker, S.I. Schlachter, S. Zimmer, H. Reiner, *Supercond. Sci. Technol.*, **14** (2001) 787.
- [239] A.V. Pan, S. Zhou, H. Liu, S.X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.*, **16**, 639 (2003).
- [240] S. Zhou, A.V. Pan, H. Liu, S.X. Dou, *Physica C*, **382**, (2002) 349.
- [241] G. Liang, H. Fang, D. Katz, Z. Tang, K. Salama, *Physica C*, **442**, (2006) 113.
- [242] H.L. Suo, C. Beneduce, X.D. Su, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 1058 (2002).
- [243] H.L. Suo, P. Lezza, D. Uglietti, C. Beneduce, V. Abächerli, R. Flükiger, *Appl. Supercond.*, **13** 3265 (2002).
- [244] A. Kiliç, S. Okur, N. Güçlü, U. Kölemen, O. Uzun, L. Özyüzer, A. Gencer, *Physica C*, **415** (2004) 51.
- [245] Y. Iijima, A. Kikuchi, Y. Yoshida, T. Takeuchi, N. Banno, K. Inoue, *Physica C*, **407** (2004) 44.
- [246] H. Fang, P.T. Putman, S. Padmanabhan, Y.X. Zhou, K. Salama, *Supercond. Sci. Technol.*, **17** (2004) 717.
- [247] P. Kováč, I. Hušek, Ch. Grovenor, Ch. Salter, *Supercond. Sci. Technol.*, **16**, (2003) 292.

- [248] H. Fujii, K. Togano, H. Kumakura, *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, (2002) 1571.
- [249] C.E. Cunningham, C. Petrovic, G. Lapertot, S.L. Bud'ko, F. Laabs, W. Straszheim, D.K. Finnemore, P.C. Canfield, *Physica C*, **123** (2001) 5.
- [250] S. Soltanian, X.L. Wang, I. Kusevic, E. Babic, A.H. Li, H.K. Liu, E.W. Collings, S.X. Dou, *Physica C*, **361** (2001) 84.
- [251] P. Lezza, R. Gladyshevskii, H.L. Suo, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.*, **18** (2005) 753.
- [252] T. Nakane, H. Kitaguchi, H. Fujii, H. Kumakura, *Physica C*, **445-448** (2006) 784.
- [253] C.H. Jiang, H. Hatakeyama, H. Kumakura, *Physica C*, **423** (2005) 45.
- [254] A. Malagoli, V. Braccini, N. Scati, S. Roncallo, A.S. Siri, G. Grasso, *Physica C*, **372-376** (2002) 1245.
- [255] G. Grasso, A. Malagoli, D. Marré, E. Bellingeri, V. Braccini, S. Roncallo, N. Scati, A.S. Siri, *Physica C*, **378-381** (2002) 899.
- [256] G. Grasso, A. Malagoli, C. Ferdeghini, S. Roncallo, V. Braccini, A.S. Siri, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 230.
- [257] Tachikawa, Y. Yamada, M. Enomoto, M. Aodai, H. Kumakura, *Physica C*, **392-396** (2003) 1030.
- [258] V. Beilin, I. Felner, E. Yashchin, E. Dul'kin, M. Roth, I. Lapidés, A. Verdyan, *Physica C*, **377** (2002) 15.
- [259] M.D. Sumption, X. Peng, E. Lee, M. Tomsic, E.W. Collings, cond-mat/0102441.
- [260] N. Harada, O. Miura, H. Takemasa, Y. Hino, D. Ito, *Physica C*, **445-448** (2006) 788.
- [261] H. Kitaguchi, K. Kumakura, K. Togano, *Physica C*, **363** (2001) 198.
- [262] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fujii, H. Kitaguchi, K. Togano, *Physica C*, **382** (2002) 93.
- [263] Fu, X. Xu, Z. Jiao, H. Kumakura, K. Togano, L. Ding, F. Wang, J. Chen, *Physica C*, **402** (2004) 234.
- [264] Fu, J. Chen, Z. Jiao, H. Kumakura, K. Togano, L. Dng, Y. Zhang, Z. Chen, H. Han, J. Chen, *Physica C*, **406** (2004) 53.
- [265] B.Q. Fu, Y. Feng, Y. Zhao, A.K. Pradhan, C.H. Cheng, P. Ji, X.H. Liu, G. Yan, L. Zhou, *Physica C*, **386** (2003) 659.
- [266] Y. Qi, Z. Gao, L. Wang, D. Wang, X. Zhang, Y. Ma, *New J. Phys.*, **10** (2008) 123003.

- [267] T. Kondo, P. Badica, Y. Nakamori, S. Orimo, K. Togano, G. Nishijima, K. Watanabe, *Physica C*, **426-431** (2005) 1231.
- [268] K.Q. Ruan, H.L. Li, Y. Yu, C.Y. Wang, L.Z. Cao, C.F. Liu, S.J. Du, G. Yan, Y. Feng, X. Wu, J.R. Wang, X.H. Liu, P.X. Zhang, X.Z. Wu, L. Zhou, *Physica C*, **386** (2003) 578.
- [269] C.H. Jiang, T. Nakane, H. Kumakura, *Physica C*, **436** (2006) 118.
- [270] H. Kitaguchi, A. Matsumoto, H. Hatakeyama, K. Kumakura, *Supercond. Sci. Technol.*, **17** (2004) S486.
- [271] T. Nakane, H. Fujii, A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, *Physica C*, **426-431** (2005) 1238.
- [272] K. Katagiri, A. Iwamoto, Y. Shoji, K. Tachikawa, Y. Yamada, K. Watanabe, T. Mito, *Physica C*, **397** (2003) 95.
- [273] K. Tachikawa, Y. Yamada, O. Suzuki, M. Enomoto, M. Aodai, *Physica C*, **382** (2002) 108.
- [274] M.D. Sumption, M. Bhatia, F. Buta, S. Bohnenstiehl, M. Tomsic, M. Rindfleisch, J. Yue, S. Kawabata, E.W. Collings, *Supercond. Sci. Technol.*, **18** (2005) 961.
- [275] A. Stenvall, A. Korpela, R. Mikkonen, P. Kováč, *Supercond. Sci. Technol.*, **19** (2006) 32.
- [276] K. Tanaka, H. Kitaguchi, H. Kumakura, H. Yamada, M. Hirakawa, M. Okada, AIP Conf. Vol. **824** (2006) 662 (Advances In Cryogenic Engineering; DOI:10.1063/1.2192408).
- [277] R. Musenich, M. Greco, M. Razeti, G. Tavilla, *Supercond. Sci. Technol.*, **20** (2007) 235.
- [278] P. Kováč, I. Hušek, T. Melišek, *Supercond. Sci. Technol.*, **21** (2008) 125003.
- [279] G. Giunchi, S. Ceresara, G. Ripamonti, A.Di Zenobio, S. Rossi, S. Chiarelli, M. Spadoni, R. Wesche, P.L. Bruzzzone, *Supercond. Sci. Technol.*, **16** (2003) 285.
- [280] C. Fischer, W. Häsler, C. Roding, O. Perner, G. Behr, M. Schubert, K. Nenkov, J. Eckert, B. Holzapfel, L. Schultz, *Physica C*, **406** (2004) 121.
- [281] C.H. Jiang, T. Nakane, H. Hatakeyama, H. Kumakura, *Physica C*, **422**, (2005) 127.
- [282] Orlińska, J.M. Paszula, F. Grosman, Z. Wokulski, XXXIV Szkoła Inżynierii Materiałowej – *SIM 2006*, s. 327 - Materiały szkoły.

- [283] Z. Wokulski, N. Orlńska, J. M. Paszula, G. Dercz, XXXIII Szkoła Inżynierii Materiałowej – *SIM 2005*, s. 281 - Materiały szkoły.
- [284] N. Orlńska, J.M. Paszula, Z. Wokulski, G. Dercz, *Solid State Phenomena*, **130** (2007) 229.
- [285] N. Orlńska, A. Zaleski, J.M. Paszula, Z. Wokulski, *Cyst. Res. Technol.* **42** (2007) 1266.
- [286] N. Orlńska, A. Zaleski, Z. Wokulski, G. Dercz, XXXVI Szkoła Inżynierii Materiałowej – *SIM 2008*, s. 91 - Materiały szkoły.
- [287] E. Szewczak, J.M. Paszula, A.V. Leonov, H. Matyja, *Mater. Sci. Engineering A*, **226-228**, (1997) 115.
- [288] J. Bystrzycki, “Niekonwencjonalne metody kształtowania struktury i właściwości stopów na osnowie fazy midzymetalicznej”, Wydanie 1, Warszawa 2004
- [289] R.Trębiński, E.Włodarczyk, *Modelling of shock waves propagation in cylindrical fixtures*, Proceedings of the 4th International Symposium on High Dynamic Pressures, France, Tours, 5-10 June 1995, 97.
- [290] N. Orlńska, A. Zaleski, Z. Wokulski, G. Dercz, *Arch. Metall. Mater.* **53** (2008) 927.
- [291] N. Orlńska, A. Zaleski, C. Sułkowski, Z. Wokulski, G. Dercz, *Solid State Phenomena – w druku*.
- [292] N. Orlńska, A. Zaleski, C. Sułkowski, Z. Wokulski, XXXV Szkoła Inżynierii Materiałowej – *SIM 2007*, s. 258 - Materiały szkoły.R.A. Young, P. Desai, *Archiwum nauki o materiałach*, **10** (1989).
- [294] R.A. Young, The Rietveld method, Oxford University Press, 1993.
- [295] R.J. Hill, C.J. Howard, *J. Appl. Cryst.*, **20** (1987) 467.
- [296] C. Sułkowski, T. Klimczuk, R.J. Cava, K. Rogacki, *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 060501 (R).
- [297] K. Oganisian, K. Rogacki, C. Sułkowski, N.D. Zhigadlo, S. Katrych, J. Karpinski, *Acta Physica Polonica A*, **114** (2008) 191.
- [298] T. Plackowski, C. Sułkowski, J. Karpinski, J. Jun, S.M. Kazakov, *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 104528.
- [299] P.J. van der Put, The Inorganic Chemistry Of Materials, Plenum Press, 2000, 177.
- [300] G.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, 1990, 720.
- [301] J.R. Reed, Principles of ceramics Processing, John Wiley, 1998, 583.

- [302] J.E. Evetts, Transport Properties of low-Angle grain Boundaries and Granular Coated Conductors, 6<sup>th</sup> EUCAS, 14-18 September 2003, Sorrento. Proc.
- [303] R.M. German, *Liquis phase sintering*, Plenum Press, New Your 1985.
- [304] M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.*, **5** (1995) 185.
- [305] G. Desgardin, I. Manot, B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.*, **12** (1999) R115.
- [306] McGinn, Bulk processing and characterization of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , in *High-Temperature superconducting Materials Science and Engineering*, D. Shi, Ed., Pergamont 1995, 345.
- [307] D.C. Larbalestier, L.D. Cooley, M.O. Rikel, A.A. Polyanskii, J.Y. Jiang, S. Patnaik, X.Y. Cai, D.M. Feldmann, A. Gurevich, A.A. Squitieri, M.T. Naus, C. B. Eom, E.E. Hellstrom, R.J. Cava, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, T. He, J.S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru, and M. Haas, *Nature*, **410** (2001) 186.
- [308] D.K. Finnemore, J.E. Ostenson, S.L. Bud'ko, G. Lapertot, P.C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 2420.
- [309] D.K. Aswal, S. Sen, A. Singh, T.V. Chandrasekhar Rao, J.C. Vyas, L.C. Gupta, S.K. Gupta, V.C. Sahni, *Physica C*, **363** (2001) 149.
- [310] V.F. Nesterenko, Y. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4104.
- [311] S.S. Indrakanti, V.F. Nesterenko, M.B. Maple, N.A. Frederick, W.M. Yuhasz, Shi Li, *Philosophical Magazine Letters*, **81** (2001) 849.
- [312] V.F. Nesterenko, in *Processing and Fabrication of Advanced Materials XI, Proceedings of 11th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials*, edited by T.S. Srivatsan and R. A. Varin, ASM International, ASM International, Materials Park, OH, 2003, 29.
- [313] D. Rodrigues Jr., B.J. Senkowicz, J.M. Hanson, D.C. Larbalestier, E.E. Hellstrom, *AIP Conf. Proc.* March 3, 2008 Vol. 986, 359.
- [314] C.U. Jung, M-S. Park, W.N. Kang, M-S. Kim, Kijoon H.P. Kim, S.Y. Lee, S-I. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 4157.
- [315] C.U. Jung, M-S. Park, W.N. Kang, M-S. Kim, S.Y. Lee, S-I. Lee, *Physica C*, **353** (2001) 162.
- [316] M. Dhallè, P. Toulemonde, C. Beneduce, N. Musolino, M. Decroux, R. Flükiger, *Physica C*, **363** (2001) 155.
- [317] K. Przybylski, L. Stobierski, J. Chmist, A. Kołodziejczyk, *Physica C*, **387** (2003) 148.



- [318] K. Przybylski, J. Chmista, R. Zalecki, A. Kołodziejczyk, *Physica C*, **408-410** (2004) 117.
- [319] T.A. Prikhna, W. Gawalek, A.B. Surzhenko, N.V. Sergienko, V.E. Moshchil, T. Habisreuther, V.S. Melnikov, S.N. Dub, P.A. Nagorny, M. Wendt, Ya.M. Savchuk, , D. Litzkendorf, J. Dellith, S. Kracunovska, Ch. Schmidt, cond-mat/0109216
- [320] H. Kumakura, Y. Takano, H. Fujii, K. Togano, H. Kito, H. Ihara, *Physica C*, **363** (2001) 179.
- [321] D. Kumar, S.J. Pennycook, J. Narayan, H. Wang, A. Tiwari, *Supercond. Sci. Technol.*, **16** (2003) 455.
- [322] D.W. Gu, Y.M. Cai, J.K.F. Yau, Y.G. Cui, T. Wu, G.Q. Yuan, L.J. Shen, X. Jin, *Physica C*, **386** (2003) 643.
- [323] C.P. Bean, *Phys. Rev. Lett.*, **8** (1962) 250.
- [324] C.P. Bean, Conference Discussion, Magnetization of High-Field Superconductors.
- [325] C.P. Bean, *Rev. Mod. Phys.*, **36** (1964) 31.
- [326] B. Lorenz, R.L. Meng, Y.Y. Xue, C.W. Chu, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 052513.
- [327] M.A. Aksan, A. Güldeste, Y. BalciM.E. Yakıncı, *Solid State Commun.*, **137** (2006) 320.
- [328] W. Liu, J. Huang, Y. Wang, X. Wang, Q. Feng, S. Yan, *Solid State Commun.*, **118** 575 (2001).
- [329] K. Rogacki, K. Oganisian, C. Sulkowski, N. Zhigadlo, S. Katrych, J. Karpinski, *J. Phys. Chem. Solid*, **69** (2008) 3202.
- [330] T. Muranaka, J. Akimitsu, M. Sera, *Phys. Rev. B*, **64** 020505 (2001).